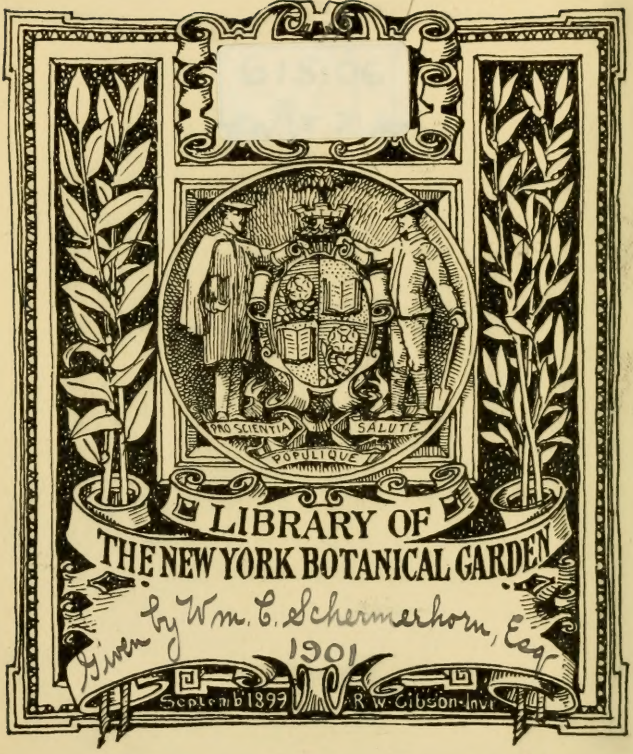

PRO SCIENTIA ATQUE SALUTE POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by Wm. C. Schermerhorn, Esq.
1901
Septemb 1899
R. W. Gibson. Invt.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

Band 230.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1892.

XA
.R4682
Bd.230

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230, Heft 1.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 15. März 1892.

INHALT.

Seite

R. Otto, Erklärung zu der Arbeit von W. Spring und E. Bourgeois 1

F. A. Flückiger, Bemerkungen über Kamála und Waras . . . 2

X. Fischer, Die chemische Zusammensetzung altägyptischer Augenschminken 9

K. Lendrich, Beitrag zur Kenntniss der Bestandteile von Menyanthes trifoliata und Erythraea Centaurium 38
(Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Erlangen.)

A. Soldaini, Über die Alkaloïde von Lupinus albus 61

H. Beckurts und W. Brüche, Über Werthbestimmungen der Harze und Balsame 64

Eingegangene Beiträge.

F. A. Flückiger, Über den schwarzen Phosphor.

Th. Pabst, zur chemischen Kenntniss der Früchte von Capsicum annuum.

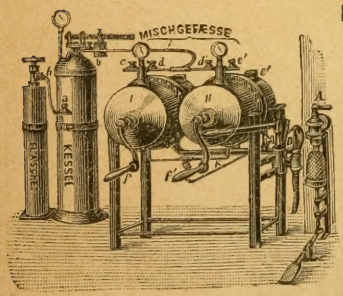
O. E. Senger, Über Absinthiin.

E. Merck, Zur Kenntniss der Nebenalcaloide der Belladonna.

E. Merck, Terpinhydrat aus Eucalyptusöl.

(Geschlossen den 20. II. 1892).

Anzeigen.



E. Alisch & Co.
Hofkupferschmiede,
BERLIN, Lindenstr. 20/22
empfiehlt
Mineralwasser-Apparate
mit Verwendung flüssiger Kohlensäure von 200—2000 Mk. [6]

von PONCET Glashütten-Werke
BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,
Fabrik und Lager
sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefässe. [4]
Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franco.

Erklärung zu der Abhandlung von W. Spring und Ed. Bourgeois: Uber die Einwirkung von Jod auf saures schwefligsaures Natron.*)

Von Robert Otto.

(Eingegangen 13. Januar 1891),

Die Behauptung, dafs sich, übereinstimmend mit der Beobachtung von N. Sokolow und P. Malschewski und entgegen den Angaben von W. Spring und Ed. Bourgeois, die mir nur in einem kurzen Referate zur Verfügung standen, bei Einwirkung von Jodjodkalium auf eine schwache Lösung von primärem Natriumsulfit auch eine gewisse Menge von Dithionsäure bilde, ist, wie sich aus dem Titel der betreffenden Mitteilung ergiebt, von mir auf Grund von Versuchen aufgestellt worden, die auf meine Veranlassung von dem Herrn A. Holst unternommen wurden, einem Praktikanten meines Laboratoriums, in dessen Zuverlässigkeit ich volles Vertrauen setzen zu dürfen glaubte. Ich habe nun sofort nach dem Eintreffen der bezeichneten Abhandlung bei der Redaktion dieser Zeitschrift, Dank dem Entgegenkommen derselben, davon Kenntnis und so Veranlassung nehmen können, die Versuche zu wiederholen. Hiernach bleibt mir nur übrig, meine Ansicht zurückzunehmen, mit dem lebhaften Bedauern, dafs ich durch ein zu weit gehendes Vertrauen davon Abstand nahm, den Herrn Holst in der erforderlichen Weise zu überwachen. Zu gleichen Resultaten führte auch die von Herrn Holst selbst auf meinen Wunsch vorgenommene Wiederholung seiner Versuche, niemals konnte derselbe nunmehr auch nur die geringste Menge von Dithionsäure als Produkt der Einwirkung von Jod auf schwache Lösungen von primärem Natriumsulfit nachweisen!

*) Dieses Archiv Bd. 229, S. 707.

Herr Holst operirte bei seinen früheren Versuchen mit einem Salze, welches den Beständen des Laboratoriums entnommen wurde. Da es nicht ausgeschlossen war, dass in diesem Präparate Pyrosulfit, $Na_2S_2O_5$, vorkam und dafs dieses die Veranlassung zu der behaupteten Bildung von Dithionsäure gab, so habe ich in bekannter Weise reines Pyrosulfit dargestellt, durch Einleiten von Schwefligsäuregas in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat bis zur Sättigung, und in verdünnter wässriger Lösung mit Jod behandelt.

Es verhielt sich dabei wie das primäre Natriumsulfit, wurde quantitativ zu Sulfat oxydirt. Hiernach mufs ich zugeben, dafs gleichgiltig in welcher Form die schweflige Säure vorhanden ist — ob frei, halb oder völlig gebunden — sie, hinreichende Verdünnung vorausgesetzt, durch Jod quantitativ in Schwefelsäure verwandelt wird.

Den Versuchen von Bunsen habe ich, selbstverständlich, durch meine frühere Behauptung nicht zu nahe treten wollen. Es war doch nicht ausgeschlossen, dafs die halbgebundene schweflige Säure sich anders gegen Jod verhielt, als die freie Säure. Dafs wirklich eine Controverse vorlag, habe ich durch den Hinweis auf die betreffende Notiz in v. Richters Lehrbuch der anorganischen Chemie 6. Aufl. (vergl. meine Abhandlung pag. 171 Anm. 4) dargethan.

Bemerkungen über Kamála und Waras

von

F. A. Flückiger.

(Eingegangen am 13. I. 1892.)

Die erstgenannte Droge hat, hauptsächlich von Seiten der Tierarznei empfohlen, ihre Stelle im Arzneibuche des deutschen Reiches behalten. Die kurze Schilderung der Kamala ist nicht beanstandet worden, wohl aber hat sich die Kritik der Forderung des Arzneibuches zugewendet, dafs die von 100 Teilen Kamala gelieferte Asche 6 Teile im höchsten Falle betragen dürfe.

Von Hanbury und mir ist längst (siehe Pharmacographia, London 1879, p. 574; auch meine Pharmakognosie, 3. Auflage, Berlin 1891, S. 260) festgestellt, dafs die Asche der Kamala weniger als

3 Prozent [1])beträgt. Man wird wohl allgemein annehmen dürfen, dafs dergleichen Anhangsgebilde, Trichome, der Pflanzenwelt, von den Cystolithen[2]) abgesehen, ihre Bestimmung ohne beträchtliche Menge anorganischer Stoffe zu erfüllen vermögen. Dafür spricht z. B. auch Keller's sorgfältige Untersuchung der Asche des Lupulins[3]), welche 2.37 pC ergeben hat; ferner die Baumwolle, deren Verbrennungsrückstand ungefähr 1 pC beträgt. Nicht reicher an anorganischen Bestandteilen sind auch die haarförmigen Blattgebilde der Farne, z. B. das Pengawar Djambi[4]), welche allerdings nicht zu den Trichomen gehören.

Es ist zuzugeben, dafs die eben ausgesprochene Vermutung angesichts der unendlich grossen Mannigfaltigkeit der Trichome, welche die Pflanzen tragen, einstweilen aber nur als Wahrscheinlichkeit hingestellt werden darf; sehr zahlreiche bezügliche Aschenbestimmungen sind wünschenswert, um den Satz zu beweisen oder zu widerlegen.

In Betreff der Kamala ist die erwähnte Forderung der Pharmacopöe neuerdings wieder von Siedler und Waage[5]) sehr eingehend beleuchtet worden. Hundert, zum Teile „beste" Kamalasorten aus Deutschland, England, Nordamerika haben jenen Beobachtern ausnahmslos wenigstens 5 pC, meist viel mehr Asche geliefert und das Haus Gehe & Co. (Seite 85 der Abhandlung von Siedler & Waage) meint, dafs ein höherer Aschenbetrag auf die Art der Sammlung zurückzuführen sei. Damit bin ich ganz einverstanden, wenn ich beifügen darf: sofern der Droge durch Sorglosigkeit oder Absicht andere Dinge beigemischt werden. Die Beschaffenheit der Kamala erlaubt Zusätze von mehr als 50 pC, ohne dafs das Aussehen der Ware verdächtig wird; aber auf das Epitheton ornans „naturell"

---

[1]) Möglich, dafs Anderson's (Hanbury's Science Papers, London 1876, p 79) Befund: 3.84 pC Asche auf Verunreinigung beruht.

[2]) Flückiger & Tschirch, Grundlagen der Pharmacognosie, Berlin 1885, 117; Vogl, Anatomischer Atlas zur Pharmakognosie, Wien 1887, Tafel 2; Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie, I (Wien 1889) 113, Fig. 119 und 464, Fig. 533.

[3]) Pharmaceutische Zeitung, Berlin, 31. August 1889, S. 533; auch Jahresbericht der Pharm. von Beckurts, 1889, S. 141.

[4]) Flückiger, Lehrbuch der Pharmakognosie I. Auflage, Berlin 1867, 142.

[5]) Berichte der Pharmaceutischen Gesellschaft, I (Berlin 1891) 80.

wird sie denn doch, nach näherer Prüfung, verzichten müssen. Dieses darf meines Erachtens nur einer Ware zukommen, welche der Natur ohne alle Zuthaten abgewonnen wird.

Zu meiner erneuten Belehrung habe ich mich an Herrn Dr. M. Greshoff, den Chemiker des javanischen pflanzenphysiologischen Laboratoriums im botanischen Garten ('s Lands plantentuin) von Buitenzorg gewendet. Dieser verdienstvolle Forscher[6]) macht sich förmlich ein Vergnügen daraus, Fachgenossen durch Besorgung und Zusendung von wissenschaftlichem Material aus den unerschöpflichen Schätzen Javas zu unterstützen. Im November 1891 erfreute mich Dr. Greshoff durch Übersendung von ausgereiften, grösstenteils aufgesprungenen Kapseln der Kamalapflanze, lufttrocken 207.10 Gramm. Die Samen wogen 12.74 g; durch kräftiges Abschlagen der Kapselwände auf einem Siebe erhielt ich 22.66 g Kamala und 171.70 g rückständige Kapselwände, an welchen immer noch eine kleine Menge Kamala zu bemerken war, deren Ablösung sich nicht gelohnt hätte.

Diese Kamala bietet auch unter dem Mikroskop das gewohnte Aussehen dar, aber ihre Farbe ist viel lebhafter rot als z. B. an der seit 1868 aufbewahrten Probe, welche in meiner Pharmakognosie, 3. Auflage 1891, S. 260, erwähnt ist.

1.731 g der von mir gewonnenen Kamala verloren 0.068 g, also 3.92 pC Feuchtigkeit, als ich sie einige Tage, anfangs im Trockenkasten bei ungefähr 95°, nachher noch in der Kälte über Schwefelsäure, verweilen liefs. Es erscheint also überflüssig, hierauf weiter Rücksicht zu nehmen; die nachstehenden Versuche beziehen sich auf die lufttrockene Droge.

I. 0.807 g derselben gaben mir 0.011 g Asche = 1.363 pC.
II. 1.511 „ „ „ „ 0.0225 „ „ = 1.488 „
III. 1.9555 „ „ „ „ 0.029 „ „ = 1.483 „

Man bemerkt, dafs ansehnlichere Mengen Kamala mehr Asche liefern; einer meiner Schüler erhielt bei gleichem Verfahren von 2 g meiner Droge 1.56 pC Asche.

Die Art der Einäscherung ist hier in der That, wie ja übrigens auch bei anderen Substanzen, durchaus nicht gleichgiltig. Die Ver-

[6]) Siehe über dessen Arbeiten: Chemiker-Zeitung, Cöthen 1891, Nr. 7, S. 96.

brennung kann nicht anders als in offener Schale vorgenommen werden. Man erhält eine blasige, sehr langsam verglimmende Kohle, welche sich selbst bei Anwendung des sonst so sehr förderlichen Verfahrens, das ich in der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie, XXVII (1888) 637, dringend empfohlen habe, nur schwer weiss, richtiger grau, brennt, so dafs leicht noch Kohle eingehüllt bleibt. Nachteilig, aber nicht ganz leicht zu vermeiden, ist auf der anderen Seite die Entflammung der Masse, wodurch Verlust herbeigeführt werden kann. Die Verbrennung der Kamala geht sehr viel besser vor sich, wenn man sie zunächst in der Schale mit starkem Ammoniak übergiesst, nachher Alkohol beifügt und schliesslich den Inhalt der Platinschale langsam trocknet. Ist dieses vollständig erreicht, so findet man einen guten Teil des Inhaltes der Kamaladrüsen in dünner, rotgelber Schicht über die Wandungen der Schale ausgebreitet. Die Verbrennung lässt sich nun rasch und ohne Entflammung ausführen. 1.010 Kamala, in angegebener Weise mit 5 ccm Ammoniak (0,82 sp. G.) und 10 ccm Weingeist aufgeschlossen, hinterliessen 0,013 g = 1.287 pC Asche.

Wie früher, habe ich auch jetzt diese Asche grau, nicht rot, gefunden. Sie reagirt auf befeuchtetem Lackmuspapier alkalisch und enthält eine kleine Menge Eisen. Nimmt man eine Probe dieser Asche mit einem Platindrahte auf, an welchen eine Sodaperle angeschmolzen ist, fügt eine Spur Salpeter bei und erhitzt in der Oxydationsflamme, so erhält man eine durch Mangan grün gefärbte Schmelze. Dieser geringe Mangangehalt mag die graue Farbe der Kamalaasche bedingen, reicht aber nicht ohne weiteres zur Bildung von grünem Manganat hin.

Reicher an Maugan sind die Kapseln der Kamalapflanze. 2.9555 von Samen und Drüsen befreiter Kapseln lieferten 0.124 g Asche = 4.19 pC. Diese verriet von vornherein ihren Mangangehalt durch entschieden grüne Farbe. Da hiernach die Asche der Kamalafrüchte allein nur unerheblich mehr beträgt als die ihrer Drüsen, so sieht man, dafs selbst eine ungebührliche Beimischung von Bruchstücken der Kapseln eine Vermehrung der Asche für die Droge, praktisch gesprochen, nicht zur Folge haben kann. Die Drüsen lassen sich übrigens nach meiner Erfahrung so sehr leicht absieben, dafs Kapselstücke kaum in Frage kommen und noch weniger etwaige Stücke der harten, glatten Samen. Es ist somit nicht ersichtlich,

wie die Droge durch irgend eine besondere „Art der Sammlung" mit einem höheren Gehalte an feuerbeständigen Stoffen ausgestattet werden könnte, es sei denn, dafs der Sammler zu Bolus oder sonstigem Fälschungsmaterial greife.

Ich bin erstaunt, dafs es mir in einfachster Weise gelang, aus den Kapseln, die ich der Güte des Dr. Greshoff verdankte, 10.79 pC Kamala zu gewinnen, gewifs ein recht befriedigendes Ergebnis, das an Ort und Stelle wohl noch günstiger ausfallen wird und mühelos zu erlangen ist.

In dem prächtigen Buche „Indische Heil- und Nutzpflanzen und deren Kultur" von Tschirch, Berlin 1892, S. 143 und Tafel 93, finden diese Meinungen volle Bestätigung von Seiten des in diesen Dingen am allerbesten unterrichteten Verfassers. Es wird selbst für tropische Faulheit keine übermässige Anstrengung kosten, den im äussersten Falle 10 m hohen Baum zu erklimmen und seiner kleinen Früchte zu berauben oder die Zweige der strauchig gebliebenen Individuen herabzubiegen.

Mallotus philippinensis, die Stammpflanze der Kamala, ist in Südasien, (sogar noch in Sind) mit Einschluss Javas durch die gesamte Inselwelt, in Neu-Guinea, sowie im Norden und Osten Australiens einheimisch. Ohne Zweifel wird sie sich leicht kultiviren lassen, wozu sich vermutlich afrikanischer Boden nicht weniger eignen wird, als asiatischer. Kolonialbestrebungen sind heute in Deutschland an der Tagesordnung; wie leicht wäre es einem unternehmenden Hause, sich den regelmässigen Bedarf an wirklich „natureller" Kamala für alle Zeiten zu sichern! Möglich, dafs damit ein glänzendes Geschäft nicht gerade zu machen wäre. Nehmen wir noch ein wenig Kolonial-Patriotismus dazu, so wird es doch gehen und — in Verbindung mit anderen Kulturen — lohnende Erträge liefern.

Es bleibt also dabei, dass reine Kamala weniger als 3 pC Asche gibt. Über die Zahl 6 des Arzneibuches lässt sich rechten. Herabsetzung auf 5, 4 oder 3 würde allzu streng erscheinen. Hätte das Arzneibuch höher gegriffen, so würde die Klage laut, es begünstige die Fälschung. Ein ähnlicher Fall liegt bei Asa foetida vor, welche (siehe meine Pharmakognosie, S. 58) kaum 1 pC Asche gibt, im Handel aber freilich immer mit höherem Gehalte an anorganischer Stoffen vorkommt, so dafs das Arzneibuch 6 pC Asche ebenfalls

gutheissen mufs. Von einer Abhilfe kann hier nicht wohl die Rede sein.

Im Nordosten von Afrika und den gegenüber liegenden arabischen Gegenden findet Waras, Wars oder Wurus zu gleichen Zwecken Verwendung wie die Kamala in Indien. Die afrikanisch-arabische Droge besteht gleichfalls aus Drüsen, welche aber von den jungen Hülsen von Leguminosen aus der Abteilung Phaseoleae abgeklopft werden, nämlich von Flemingia rhodocarpa Baker (Fl. Grahamiana Wight & Arnott) und Flemingia congesta Roxburgh; die erstere ist von Beck unter dem Namen Eriosema erythrocarpon abgebildet und beschrieben in Paulitschke: Harar, Forschungsreise nach den Somâl- und Gallaländern Ost-Afrikas, Leipzig, Brockhaus 1888, 246. Nach den ausführlichen Mitteilungen in Watt, Dictionary of the Economic Products of India III (London und Calcutta, 1890) S. 400—403, ist Fl. congesta wohl kaum eigentlich spezifisch von der erstgenannten Art verschieden; beide Formen des Strauches sind auch in den wärmeren Ländern Indiens einheimisch, ohne dass die Drüsen dort gesammelt würden.

Die ostafrikanische Droge Waras habe ich im Pharmaceutical Journal IX (1867) 279 unter dem freilich heute nicht mehr zutreffenden Names Neue Kamala abgebildet und beschrieben; der Aufsatz steht, ohne die Bilder, auch im Jahresberichte der Pharmacie für 1867, S. 152. — Nach Hooper, Pharm. Journal XVII (London 1887) 213 ist Waras die richtige Schreibart.

Waras und Kamala sind nicht nur verschieden gebaut, sondern auch chemisch ungleich, wie die einfachsten Versuche lehren; leider sind wir freilich in letzterer Beziehung über beide Drogen nur mangelhaft unterrichtet. Was wir darüber wissen, findet sich in meiner Pharmakognosie, 3. Auflage, S. 260, 262 angegeben.

Seit Jahrhunderten bedienen sich die Inder der Kamala, die Araber und Afrikaner des Waras zu den gleichen Zwecken, wie ich in der 2. Auflage meiner Pharmakognosie, Berlin 1883, S. 237 auseinandergesetzt habe. Wie viel Asche die Flemingiadrüsen (Waras) eigentlich geben, kann ich im Augenblicke wegen Mangels an zuverlässig reinem Material nicht bestimmen, doch ist zu vermuten, dafs auch hier ungefähr das gleiche gelte, wie für Kamala. Am eben angeführten Orte habe ich erwähnt, dafs mir verschiedene Proben Waras 5,6 und 12 pC. Asche lieferten. Verfolgt man die altarabische Literatur

(Pharmakognosie, 2. Aufl. 238) weiter, so stösst man auf eine Sorte Waras, welche als Kambil, Qinbil, Kanbil bezeichnet wird. Leclerc, der Herausgeber des grossen arabischen Sammelwerkes über Drogen von Ibn Baitar, wusste über Qinbil keine Auskunft[7]). Diese Substanz kommt auch vor in der Pharmacopoe persica des Barfüssermönches P. Joseph de Saint-Ange, Lutetiae Parisiorum 1681, S. 85 und 86, als Arena ad vermes und Arenula arabica contra vermes. Dafs dieses Kanbil nichts anderes ist, als eine grobe, ganz geschäftsmässig betriebene Fälschung des Waras, habe ich, gestützt auf zuverlässige Erkundigungen von Dr. Glaser, in meiner Pharmakognosie, 3. Auflage, 262, mitgeteilt. Die Mischung von Waras und Bolus oder Lehm mit Gerstenmehl u. s. w. wird in Arabien so offenkundig betrieben, dafs sie eigentlich ebensowenig mehr eine Fälschung bedeutet, als bei uns der Zusatz von Cichorie zu Kaffee.

Wenn also in Arabien eine der Kamala einigermassen entsprechende Droge seit einem Jahrtausend regelmässig gefälscht wird, so darf auch grobe Fälschung der Kamala in Indien nicht allzu sehr befremden und muss mehr auf so geheiligten Gebrauch, als etwa auf besonderes Verfahren bei der Einsammlung zurückgeführt werden.

Es ist mir nicht möglich, diese Erörterungen zu schliessen, ohne der sehr viel ausführlicheren Mitteilungen über Kamala zu gedenken, welche Watt in dem schon oben S. 7 erwähnten Dictionary, Vol. V (1891) 114—124, zusammengestellt hat[8]). Die Droge wird dort sowohl in ihrer Verwendung zum Färben von Seide und Wolle, als auch in ihrer medizinischen Bedeutung eingehend gewürdigt. Die gelben bis gelbroten Farbentöne, welche mit Kamala erzeugt werden können, zeichnen sich durch Dauerhaftigkeit aus und die englischen Ärzte in Indien loben die Heilwirkung des Mittels bei Hautkrankheiten und gegen Bandwurm eben so sehr wie die europäischen Praktiker.

---

[7]) Notices et extraits des manuscrits de la Bibliothèque nationale et autres Bibliothèques, Tome XXVI, Paris 1883, première partie. Traité des Simples par Ibn el-Beithar, T. troisième, p. 117.

[8]) vergl. über dieses wichtige Werk meine Besprechung in der Pharmaceutischen Zeitung, Berlin 1891, Nr. 59 und 60.

In Indien wird Kamála betont; die Aussprache der mittleren Silbe schwankt zwischen e, i und a. Dymock schreibt in der Materia medica of Western India (1885) Kamála und fügt für Bengalen Kamila bei; in Dictionary of the Economic Products of India steht Kaméla.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen von A. Hilger.

1. Die chemische Zusammensetzung altägyptischer Augenschminken.

Von Xaver Fischer.

In der Zeitschrift der Deutschen Morgenländischen Gesellschaft (V. S. 236 ff.) 1851 berichtet Dr. Hille über den Gebrauch und die Zusammensetzung der orientalischen Augenschminke. Er spricht zuvörderst von der arabischen Schminke, im Mitttelalter „alcohol" und „cohol" geheifsen, worunter zunächst der Antimonit zu verstehen ist, der sowohl als Kosmetikum, als auch zu Heilzwecken, wie noch heute, diente. Später finden wir auch andere Stoffe mit diesem Namen bezeichnet, die jedoch den gleichen Zwecken dienten.

Die Sitte, Augenbrauen und Augenlider zu färben, läfst sich bis in die ältesten Zeiten verfolgen und stellen sich uns als Hauptträger derselben die Semiten dar.

Schon 3000 Jahre v. Chr. brachten dieselben — nach einer ägyptischen Darstellung — solche Schminke, die die Hebräer „pukh" nannten (2. Buch der Könige, 9. Kap., 30. V.) nach Aegypten, wo dieselbe „mestem" oder „stim" hiefs: dieses Wort ist identisch mit dem griechischen „stimmi" oder „stibi" und dem lateinischen „stibium" über welche Plinius (Hist. nat. 33. 101.) und Dioscorides (Mat. med. V. 99) berichten und welches nach ihrer Beschreibung unzweifelhaft Antimonit gewesen ist.

Plinius unterscheidet zwei Abänderungen des „stimmi" und bezeichnet dieselben als männliches und weibliches; unter dem letzteren hat man allem Anscheine nach die strahligen, unter dem männlichen die körnigen, oft durch andere Mineralien verunreinigten Varietäten zu verstehen. (Zippe, p. 227.)

In Indien hiefs die Antimonschminke „soorma" während der ähnliche Name „soormee" Bleiglanz bedeutet. (Hille.)

Diese Uebereinstimmung in den Bezeichnungen läfst annehmen, dafs der Bleiglanz ähnliche Verwendung fand, wie der Antimonglanz und in der That beweisen die Analysen moderner und antiker Augenschminken die ausgedehnte Anwendung von Bleiglanz neben Schwefelantimon. Ja, ersteres hat letzteres so verdrängt, dafs Russell Nat. Hist. of Aleppo) sagen konnte. „Was in Aleppo gegenwärtig zur Augenschminke gebraucht und am meisten gesucht wird, ist nicht reines oder mit Schwefel verbundenes Antimon, und war es wahrscheinlich nie, sondern augenscheinlich ein Bleiglanz, das sogenannte „Ispahany" (von seinem Fundorte Ispahan). Dieselbe Ansicht mufste man gewinnen, da in zahlreichen, analysirten Schminken von verschiedenen Ländern, alten wie modernen, nur immer Bleiglanz gefunden wurde. Eine Probe aus Smyrna enthielt allerdings Antimon, war aber modernes Fabrikat und somit ohne besonderen Wert für die Beantwortung der Frage, ob die Alten wirklich dieses Mittel bezw. sein Sulfid gekannt haben.

Lane (Sitten und Gebräuche der heutigen Aegypter I p. 32) schreibt: Das kohl ist ein Collyrium aus Rufs von Weihrauch und Mandelschalen. Früher, so setzt er hinzu, soll man Antimonglanz gebraucht haben. Da eine der von mir untersuchten Schminken aus der 19. Dynastie, von also etwa 1600 v. Chr. Schwefelantimon enthielt, ist allerdings der Gebrauch desselben nachgewiesen, aber es scheint schon im Altertum eine grofsartige Fälschung betrieben worden zu sein (Virchow), indem unter dem Namen der Antimonschminke minderwertige Bleiglanze in den Handel kamen. Uebrigens sind beide Präparate jedenfalls selten und kostbar gewesen, denn sie wurden sehr häufig durch andere Färbemittel ersetzt. Heute noch färben sich die Frauen der arabischen Bevölkerung Nordafrika's ihre Augenbrauen mit der „mheudda", einem Gemisch von ausgebranntem Zucker, Rufs und Oel, oder gebrannten Nufsschalen und Oel und ihre Wimpern noch mit dem „Kahhal", was bei einigen Stämmen Antimonpulver ist, bei anderen Reifsblei.

Wie die Araberinnen, so färben sich auch die taurischen Tatarinnen, und zwar, nach Hille, die Augenbrauen mit einer schwarzen Dinte, und das Weifse des Auges (!) mit fein geriebenem Kupferglas (welches Hille mit Kupferglanz identificirt) bläulich. Letzteres dürfte wohl ein Irrtum sein, da Kupferglanz, das Kupfersulfür, nicht blau färbt; vielleicht war es ein Kupfersilikat oder eine andere blaue Kupferverbindung. Den Russinnen dient zur Augenschminke der Rufs (oder vielmehr die Kohle) von verbrannten Haselnufskeimen.

Sogar Männer arabischen Stammes sollen (nach Hille) sich die Augen mit einem schwarzen Kreise umziehen, um die Augen so gleich-

sam mit einem Diaphragma zu versehen und gegen die brennenden Sonnenstrahlen in der Wüste zu schützen.

In Turkestan benutzt man zum Färben der Augenbrauen das „Usma", den Saft frischer Blätter eines Isatis-Art. Dasselbe ist zuerst schmutzig grün, wird aber in wenigen Augenblicken tief blau und mufs alle paar Tage erneuert werden. (Schuyler.) Dies ist die einzige Anwendung eines Pflanzenfarbstoffs zum Zwecke des Augenschminkens im Orient. Der Farbstoff ist jedenfalls dem Indigo verwandt.

Eine bei weitem ausgedehntere Anwendung fanden und finden noch die Mineral- bezw. Metallschminken, wie die bisher ausgeführten Analysen ergeben haben. Nach Hille (l. c.) wurden aufser Schwefelantimon und Bleiglanz auch Bleiasche, das sogenannte Reifsblei und das Wasserblei benutzt.

Bohlen (Egypt. antiq.) leitet das griechische „molybdos" von „malwa", dem Namen einer indischen Provinz ab, wodurch die Annahme unterstützt wird, dafs im Altertum Bleiverbindungen aus Indien nach dem Westen kamen, und zwar gelangte das Blei, nach Dr. Thomson, teils als Bleiglätte, teils als Bleiglanz von Ava und anderen Teilen Indiens in den Handel. Dieser Ansicht widerspricht dagegen Prof. Jacobi (Bonn) in einem Briefe an Dr. A. Wiedemann.

Heute führen Engländer grofse Mengen Bleierz im Orient ein wahrscheinlich auch Antimon, weshalb ein Auftreten des letzteren in modernen Augenschminken für die Forschung nicht von Belang sein kann. Die Heimat der alten Ersatzmittel für Blei und Antimonsulfid, der Grafit und der Molybdänglanz, dürfte auch in Indien zu suchen sein, wo beide auf der Insel Ceylon vorkommen.

Zippe (p. 114) nimmt auch für den Bezug des Eisens, neben Kordofan und der Sinai-Halbinsel, Indien als Quelle an und glaubt an eine, wenn auch nur indirekte Verbindung Aegyptens mit Indien durch Schiffahrt, wobei er auf die gleiche Bezugsquelle des Zinns hinweist. Bezüglich der Anfertigung der Augenschminken aus den genannten Rohmaterialien teilt Zippe mit, dafs die schwarze Schminke, welche Plinius (Hist. nat. 33. 102) „Kalliblepharum" nennt, erhalten wurde, indem man den Antimonit (oder den Bleiglanz) mit Brodteig umgab und zwischen Kohlen bis zum Glühen erhitzte; eine lange anhaltende Erhitzung wurde dabei vermieden, weil man glaubte, dafs sich das Mineral in Blei verwandle.

Aus diesem wäre zu schliefsen, dafs man von dem Vorhandensein eines Metalls im „stibium" eine Erfahrung gemacht haben mochte, allein dafs sie nicht weiter verfolgt wurde, weil man das Metall für Blei hielt, (Discorides) von dem es sich doch durch mehrere Merkmale sehr auffallend unterscheidet.

Wenn wir uns hierbei der Beschreibung des männlichen und weiblichen stibium des Plinius (Hist. nat. 33. 102) erinnern, „horridior est mas, scabriorque et minus ponderosus, minusque radians et harenosior, femina contra nitet, friabilis, fissurisque non globis dehiscens", so könnte mit ersterem der natürliche Spiefsglanz gemeint sein, während die Beschreibung des weiblichen auf metallisches Antimon pafst. Dioscorides hielt allerdings das Metallkorn, welches übrigens beim Erhitzen sowohl des Sulfids als des spröden Metalls auf Kohle selbst entsteht, für Blei, ob auch Plinius, ist nicht benannt. Somit, sagt Zippe, ging die erste Wahrnehmung des Metalles im Antimonit noch im Altertum spurlos verloren und wurde nicht die Grundlage für die wirkliche Entdeckung desselben, die erst in das Mittelalter fällt.

Die Ausgrabungen bei Redkin-Lagen (Kaukasus) förderten aber Schmuckgeräte aus Antimon; ebenso wurden unter den ältesten Funden von Südbabylonien Bruchstücke eines Metallgefäfses gefunden, welche Berthelot als reines Antimon erkannte. Demnach reicht die Kenntnis des metallischen Antimons bis in die graue Vorzeit und könnte das weibliche stibium des Plinius sehr wohl Antimonmetall gewesen sein, welches am Fundort der Erze durch Reduktion dargestellt worden wäre.

Vielleicht ist auch unter dem „Gewordenen des mestem", welches Prof. Ebers (Pap. Ebers p. 91) als Antimonoxyd auffafst, das Metall zu verstehen, welches allerdings als Bestandteil einer Augensalbe nicht gut denkbar ist.

Wie der Antimonit zur Darstellung des Kalliblepharum zuvor geröstet wurde, so wird auch das Bleierz zur Schminkebereitung (in Aleppo) in einer Quitte oder einem Apfel geröstet und alsdann mit einigen Tropfen Mandelöl auf Marmor abgerieben. Hille (p. 238) berichtet auch, dafs das feine, geschlämmte, schwarze Pulver entweder trocken oder zu einer Salbe verrieben, angewendet wurde. Das zu den untersuchten Schminken benutzte Bindemittel dürfte an Stelle von Oel und Fett auch Pflanzenschleim (Gummilösung) gewesen sein. Lepsius (Metalle p. 57) schreibt auch von einer Göttergestalt, die in „chesbet" gemalt ist, welches flüssig gemacht wurde, mit Wasser von „Komi" (Gummi).

Die bis jetzt bekannten Proben von orientalischen Augenschminken antiken, wie modernen Ursprungs wurden teils von Prof. v. Baeyer, teils von Prof. Salkowsky untersucht; aufser deren Berichten (vgl Berl. anthr. Verh. 1888 p. 412. 576. 578; Ebers, Pap. Ebers. p. 208. 333.) finden sich noch manche Angaben über die Zusammensetzung solcher Schminken, welche nicht durch die Resultate von Analysen gestützt sind. Man benutzte hauptsächlich schwarze Schminken, daneben auch grüne, welch letztere nach Wiedemann zuweilen durch blaues „chesbet" ersetzt wurden. (chesbet war, nach Lepsius, Metalle S. 55 ff. gepulverter Lasurstein oder mit Kupferoxyd gefärbtes, blaues Glas).

Die grüne Schminke aus einer mehrfächerigen Büchse altägyptischen Ursprungs (aus dem British-Museum) bestand nach einer Analyse von Prof. v. Baeyer aus „Grünspan und etwas Harz“. Diese Schminke diente auch als Heilmittel gegen Augenkrankeiten. (s. Pap. Ebers p. 382 f.) Der Grünspan wurde von den Alten fast in derselben Weise dargestellt, wie noch heutzutage. (Zippe p. 94). Bei Statuen deuteten die Aegypter, augenscheinlich um eine grüne Zeichnung zu bewirken, die Augenlider zuweilen durch einen Bronzestreifen an, auf dessen allmähliche Patinierung sie rechneten.

Prunner (Krankh. des Orients p. 468) berichtet von hölzernen Schminkbüchsen bei Mumien, dafs sich in ihnen neben Grünspan und Kupfersulfat auch Antimonschminke befinde, ohne sich dabei auf eine Analyse zu stützen. Statt des künstlichen Grünspans sollen auch gepulverter Malachit und Kupfergrün benutzt worden sein. Nach Lepsius (Metalle p. 90) wäre auch die Anwendung grünen Feldspaths nicht unmöglich. Nach anderen kommt die grüne Schminke aus dem durch seine Edelsteine berühmten Koptos, (Wiedemann) wo Plinius (Hist. nat. 57. 35) Smaragd kennt.

Die schwarzen Schminken haben sich als Schwefelblei erwiesen. Zu Achmim in Ober-Aegypten wurden bei einigen Mumien kleine Säckchen mit Augenschwärze gefunden, welche Prof. v. Baeyer analysierte und als ein Gemenge von Schwefelblei mit Kohle erkannte. Daneben fand derselbe Spuren von Magnesia, sowie Holz und Sand als Verunreinigung. „Aller Wahrscheinlichkeit nach“, schreibt Professor v. Baeyer, „ist das Pulver durch Glühen von Kohle mit schwefelsaurem Blei erhalten worden. Ich habe diese beiden Ingredienzien durch Glühen in ein ganz ähnliches Pulver verwandelt, welches genau dieselben Eigenschaften zeigte. Es fragt sich nun: Wie kamen die Aegypter zu schwefelsaurem Blei? Diese Substanz findet sich in der Natur als Bleivitriol; ich weifs aber nicht, ob dies Mineral in Aegypten vorkommt. Uebrigens konnte man es auch künstlich bereitet haben. Blei, das sie schon kannten, giebt beim Erhitzen an der Luft Bleiglätte (Lithargyrum), dies löfst sich in Essig auf, und auf Zusatz von Alaun erhält man dann schwefelsaures Blei als Niederschlag. Die Beimengung von Sand und Eisen machen es aber wahrscheinlicher dafs das Mineral Bleivitriol zur Bereitung gedient hat. Von Stibium fand sich keine Spur.“

So fand sich nun auch bei allen anderen Proben immer wieder Schwefelblei. Prof. Salkowsky untersuchte im Jahre 1888 eine Probe „kohl“ aus einer kleinen Alabastervase (21 Dyn.) altägptischer Herkunft, ebenso eine aus dem Besitze des Herrn Todeus in Luqsor, beide waren in der Hauptsache Schwefelblei. Eine dritte Probe aus dem Berliner Museum identifizierte Prof. Salkowsky als Braunstein. Eine moderne indische Schminke, die feiner Stiefelwichse sehr ähnlich war, bestand nach Salkowsky aus Kohle und Fett

und zwar war die Kohle strukturlos, also Ruſs. Metalle konnten nicht nachgewiesen werden. Das zur Herstellung des „kohl“ in Marokko gebräuchliche Erz stellte sich wieder als Schwefelblei heraus. Ebenso ergab die Analyse des in Syrien gebräuchlichen Materials Bleiglanz. Drei altägyptische Proben aus dem Turiner Museum gaben dasselbe Resultat.

Sämmtliche in Smyrna heute gebräuchlichen Schminksorten (3) wurden ebenfalls vom Prof. Salkowsky analysiert. Die erste war eine schwarze, harte, zum groſsen Teil verbrennliche Masse und hatte eine sehr komplizierte Zusammensetzung. Sie bestand der Hauptsache nach aus einem Gemisch von chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen, einer harzigen braunen, in Aether-Alkohol löslichen Substanz und Schwefelantimon“: sie enthielt aufserdem noch kleine Quantitäten von Kupfer, sowie Spuren von Blei und Eisen. In welcher Form diese Metalle vorhanden waren, schreibt Salkowsky, konnte nicht festgestellt werden, die beidon letzteren könnten Verunreinigungen darstellen, die Quantität des Kupfers ist hierfür zu groſs. Auch war die Natur der harzigen Substanz, sowie die der Pflanzenteile durch die chemische Untersuchung nicht zu eruieren.

Die zweite Probe war ein Gemisch von Schwefelblei, Lampenruſs und einem ziemlich konsistenten Fett, wahrscheinlich einem Gemisch von Fett und Wachs. Die dritte bestand aus gepulvertem Bleiglanz. Die erste Schminke, „Rastik“ genannt, wurde von einem Armenier angefertigt, welcher dafür die Zusammensetzung angiebt: „Galläpfel, aromatisches Salz, Alaun, Hennah, Zucker, einen Zusatz von Kupfer und Antimon. Letzteres wird in der Umgegend von Smyrna gefunden. (Virchow Verh. der Berl. Anthropol. Ges. 1889.) Eine Augenschminke aus Tanger bezw. der von Prof. Tattenbach als deren Hauptbestandteil angegebener Stoff ist nach Salkowsky wieder Bleiglanz. Dieser wird in Tanger mit Weihrauch verarbeitet.

Ein kohl aus Mekka, welches in einem wurstähnlichen Säckchen verpackt war, bestand auch aus gepulvertem Bleiglanz. Ein beigegebener Stift, mit welchem das kranke Auge bestrichen werden soll, besteht nach Salkowsky aus geschmolzenem Salpeter, der grau gefärbt war, vermutlich von Blei, welches aber nicht nachgewiesen werden konnte. Da aber Bleiverbindungen mit Salpeter geschmolzen sich oxydieren, dürfte eine graue Färbung durch metallisches Blei oder Schwefelblei unwahrscheinlich sein. Vielleicht lag hier ein Stift vor, ähnlich dem noch heute in der Medizin gebräuchlichen, ein „Argentum nitricum cum Kalio nitrico“, welcher bekanntlich im Lichte leicht grau wird. Diese Uebereinstimmung müfste allerdings noch nachzuweisen sein. Der Stift, welcher den altägyptischen Schminken beigegeben ist, ist in den „Verhandlungen der Berl. Anthropol. Gesellschaft“ 1888 j. 212 abgebildet; nach einer Privatmitteilung des Herrn

Architekten Hasselbach bestehen solche Stifte aus Cedern- und Feigenholz, meistens aber aus dem Holze der Sycomore.

Herrn Dr. A. Wiedemann, welcher über die „Augenschminke „mestem" eine ausführliche, vorwiegend philologische Abhandlung („Aegyptische Studien" S. 25 ff.) geschrieben, verdanke ich das Material zu meinen Untersuchungen. Neben Herrn Dr. A. Wiedemann sind es noch zwei andere Gelehrte, welche sich in den letzten Jahren mit der Erforschung der Sitte des Augenschminkens beschäftigt haben, Prof. R. Virchow und Prof. Georg Ebers. Dieselben verglichen die Resultate der chemischen Analyse antiker Augenschminken und anderer alter Fundobjekte mit den Ergebnissen ihrer sprachlichen Forschung und erweiterten so unsere Kenntnisse über die Metalle der Alten. Ihre Arbeiten kommentieren auch die diesbezüglichen unklaren, oft sich widersprechenden Angaben antiker Autoren, wie Plinius (Hist. nat.), Dioscorides (Mat. med.), Demokrit und Hippokrates und liefern dabei schätzenswerte Beiträge zur Geschichte der Chemie. Die thatsächliche Aufklärung über die Zusammensetzung des mestem hat leider nicht so erfolgreiche Schritte gemacht, wie die sprachliche Forschung auf diesem Gebiete, was wohl seinen Grund in der Seltenheit des notwendigen Untersuchungsmaterials haben dürfte; so sind bis jetzt kaum 18 Analysen orientalischer Schminken, antiker und moderner zusammengerechnet, bekannt und alle meist ohne ein für die Archäologen besonders wichtiges Resultat. Die modernen Schminken lassen aufserdem keine Schlüsse zu über die Heimat des Antimons und des Bleis der Alten, da beide Metalle heute von Deutschland in Aegypten eingeführt werden. (Nach einer Privatmitteilung von Prof. Dr. Sickenberger in Kairo.)

Nach dieser Uebersicht über die wichtigsten Thatsachen, welche über die Zusammensetzung der Schminken des Orients, insbesondere Aegyptens, in der Literatur bis jetzt bekannt geworden sind, lasse ich die Resultate meiner Untersuchungen folgen, die ich auf Veranlassung von Professor Dr. Hilger unternahm und in dessen Laboratorium ausführte, um über die von Herrn Dr. A. Wiedemann in Bonn und Herrn Professor Georg Ebers in München zur Verfügung gestellten Schminken hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, auch event. Bereitung Thatsachen festzustellen, welche für die Kenntnis der Schminken des Altertums von Bedeutung sein können.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hilger für die freundliche Unterstützung zu danken, die er mir in reichem Maafse zu Teil werden liefs.

Herrn Professor Dr. E. Wiedemann in Erlangen, sowie Herrn Dr. A. Wiedemann in Bonn, welche mir in liebenswürdigster Weise die umfangreiche Literatur über das behandelte Thema mit ihren Bibliotheken zur Verfügung stellten, sei es mir gestattet, ebenfalls meinen besten Dank auszudrücken.

Die zur Untersuchung benützten Schminken stammen insgesamt aus dem Fayûm (Aegypten), wo sie von W. M. Flinders Petrie bei seinen Ausgrabungen entdeckt worden sind. Die Trümmerstätten, in denen sie gefunden wurden, sind das heutige Illahûn (No. 9—10), Kahûn (No. 1—8) und (No. 28—30) und Gurob (No. 11—27). Illahûn liegt in der Nähe der Stelle, an welcher der vom Nile abgeleitete, das Fayûm bewässernde Flufsarm in letzteres eindringt, und ist besonders dadurch bekannt geworden, dafs sich daselbst eine Pyramide befindet, das Grab des Königs Usertesen aus der XII. Dynastie. Für die Arbeiter, welche an dieser Stelle thätig waren, gründete der König 1 km. westlich von der Pyramide einen Ort, das heutige Kahûn. Gurob liegt 3 km westsüdwest von Illahûn, hart am Rande der Wüste, es wurde von dem Könige Thutmosis III. aus der XVIII. Dynastie gegründet, war dann aber noch bis unter Ramses II. (Sesostris) aus der XVIIII. Dynastie in Blüte, zu einer Zeit, zu welcher auch Kahûn wieder besiedelt war.

Von den Schminken stammen laut den Angaben Petrie's aus der XII. Dynastie No. 6—7 und vielleicht 8 und 27; aus der XVIIII. Dynastie No. 11—26; (der König Seti II., aus dessen Zeit No. 26 datirt, gehört auch in die 19. Dyn.) Aus der XVIIII. oder XX. Dynastie No. 1—5, aus der XVIII. vielleicht No. 20—30 und endlich nach dem siebenten Jahrhundert nach Christus No. 3 bis 10.

Die Person, in deren Grabe No. 1—5 gefunden wurde, war eine Frau Namens „Maket“: die, aus deren Grabe No. 18—22 stammt, hiefs „Nefertari“.

Die Zeit vor Christi Geburt, in welche die gesammten Dynastieen zu setzen sind, läfst sich nur annähernd bestimmen: die XII. gehört vor 2500, die XVIII., etwa 1750—1500, die XVIIII. 1500 bis 1300, die XX. endlich 1300—1100.

Die sonstigen Angaben Petrie's auf der Liste der Schminken beziehen sich auf das Material, in dem er die Proben fand, wobei

Töpfe in Betracht kommen, (deren Form abgebildet ist in den Verhandl. der Berl. Anthropol. Ges. 1888 p. 212) und röhrenartige Hülsen. Aufserdem ist einigen das Material, aus dem die Töpfe, bezw. die Röhren bestanden, beigefügt, als „Holz-Steatit (kieselsaure Magnesia) Kalkstein, Alabaster und gebrannter Thon."

No. 11—13 befanden sich in einem Topf, welcher aus vier miteinander zusammenhängenden Röhren stammt, die vierte war leer. Zwei nachträglich durch die freundliche Vermittelung des Herrn Dr. A. Wiedemann aus den Sammlungen des Herrn Prof. Dr. Georg Ebers mir überkommene Proben sind auch Funde von Petrie; die eine aus der XII. Dyn. von Kahûn, lag in einem gelblichem Alabastertopf, die andere stammt aus Gurob, datirt aus der XVIII. Dynastie und lag in einem Elfenbeintopf, der den Namen der Prinzessin „Ast" trug.

Liste der Petrie'schen Proben.

	Dyn.	
1)	19—20	wooden pot. Mâket tomb. Kahun.
2)	„	Steatite pot „ „ „
3)	„	(nur wenige Körnchen, in denen Blei nachweisbar war.)
4)	„	wooden tube;
5)	„	Kohl reed;
6)	12	Limestone pot. Kahun.
7)	„	Pottery pot. „
8)	„ ?	Alabaster pot. „
9)	700 n. Chr.	(Coptic.) reed Illahun.
10)	„ „	„ wooden tube Illahun.
11) 12) 13)	19	From three tubes of a quadruple pot (one was empty) Gurob.

Alle folgenden aus der 19. Dyn. aus Gurob.

14) Alabaster tube
15) reed.
16) Alabaster.
17) wood.
18) reed. Pid Nefertari.
19) „ „ „
20) „ „ „
21) „ „ „
22) „ „ „
23) reed.
24) „

25) reed.
26) Seti II. pit. reeds.

Von diversen Orten:

27) from an older (XII) Kohl pot.

Alabaster: Gurob.

28) XVIII. Dyn. ? reed. Kahun.
29) „ „ ? „ „
30) „ „ ? „ „

Die nachgelieferten Proben aus dem Bezitze von Prof. Ebers.

31) XII. Dyn. (in gelblichem Alabastertopf) Kahun.
32) XVIII. Dyn. (in einem Elfenbeintopf.)

Die chemische Analyse ergab, dafs die einzelnen Stücke ein und derselben Probe wesentliche Abweichungen in der Zusammensetzung zeigten, weshalb z. B. die untersuchten Teile von No. 26, noch als a, b u. c, sowie zwei Stücke von No. 20 als 20 I u. 20 II unterschieden werden müssen. Aus Rücksicht auf das kostbare Material wurden einige Stücke von 26, 23 und anderen, welche qualitativ gleiche Zusammensetzung hatten, nicht quantitativ bestimmt.

Die vorliegenden altägyptischen Augenschminken sind in Menge, Form, Farbe und Zusammensetzung sehr verschieden. Während von einigen mehrere Gramm zur Verfügung standen, sind von andern nur Decigramm, von einzelnen noch weniger geboten, weshalb auch bei letzteren die Untersuchung einige Einschränkung erleiden mufste. Die in Pulverform vorhandenen Proben zeigten unter der Lupe, deutlicher noch unter dem Mikroskop, eine augenscheinlich unabsichtliche Beimengung von rundlichen Quarzkörnern und mehr oder weniger reichlich pflanzliche Reste. Letztere wurden aus verschiedenen Proben zur späteren Untersuchung ausgelesen.

Die Pulver zeigten auch im Uebrigen keine einheitliche Beschaffenheit, indem die Betrachtung bei ca. 200facher Vergröfserung, neben schwarzen, regulären Krystallen, amorphe, strukturlose Körper und in geringerem Maafse auch grüne und rote Krystallsplitter erkennen liefs. Auch hier möchte ich eine unbeabsichtigte Beimengung, bezw. Vermengung verschiedener Schminksorten annehmen.

Die geformten Proben sind, mit wenigen Ausnahmen, fast fingerdicke, gestreifte cylindrische Stücke, an einem Ende etwas eingeschnürt, am andern durch eine kugelige bis konische Höhlung begrenzt, wie wir dieselbe bei in Stangen gegossenen Salben zu sehen gewohnt

sind. Ein, bei No. 23 besonders deutlicher, bis in das Centrum gehender Längsrifs, giebt uns noch mehr Berechtigung zu dem Schlusse, dafs wir es hier mit ausgetrockneten, im Laufe der Jahrtausende veränderten Salben oder Pasten zu thun haben. Auf die angedeutete Streifung werde ich bei Beschreibung der Pflanzenreste noch zurückkommen.

Um mich über die, aus den Angaben der Literatur vorauszusetzenden Harze zu informieren, wurden Proben der verschiedensten Zusammensetzung je 6 Stunden im Soxhlet'schen Apparate mit Aether ausgezogen, und zwar in der Art, dafs eine getrocknete, abgewogene Menge als feines Pulver auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter in einem, unten mit kleiner Oeffnung versehenen, oben durch einen entfetteten Wattepfropfen verschlossenen Glascylinder gesteckt und mit diesem, mittelst eines Platindrahts, in den Apparat gehängt wurde.

Nur bei drei Proben trat durch die Extraktion Gewichtsdifferenz ein, (26. a. 26. b. und 25.) und hinterliefs der Aether nach dem Abdestillieren kleine hellgelbe, prismatische Nadeln, deren Gewicht dem Gewichtsverlust der Substanz entsprach. Die Untersuchung ergab aber, dafs diese Krystalle aus reinem Schwefel bestanden: sie verbrannten ohne Rückstand zu „schwefliger Säure". Eine Extraktion mit rektifiziertem Schwefelkohlenstoff bestätigte das Resultat.

Es wäre damit die Abwesenheit von Harzen in den vorgelegten Schminken nachgewiesen. Auf Fette brauchte keine Rücksicht genommen werden, da diese sich in der langen Zeit zweifellos zersetzt haben würden. Das Bindemittel zu den geformten Schminken war wahrscheinlich Pflanzenschleim, worauf auch die geringen Mengen feiner strukturloser Kohle hinweisen, die in den untersuchten Proben vorkam.

Das Vorkommen freien Schwefels liefse sich erklären aus einer Bereitungsweise des Ausgangsmaterials durch Schmelzen von Blei und Schwefel, welche beide den alten Aegyptern bekannt waren; dabei bildet sich Anderthalbfach- und Zweifach-Schwefelblei, welche bei Oxydation an der Luft Schwefel abscheiden; dies ist aber nicht sehr wahrscheinlich, ebenso wie eine Einwirkung des Schwefelwasserstoffs der Abortgruben auf Bleivitriol, wie Dr. A. Wiedemann vermutet. (Verh. der Berl. Anthrop. Ges. 1890. p. 48.) nicht wohl anzunehmen

ist. Das Naheliegendste wird wohl hier das Richtigste sein, nämlich bei der Verwendung des Bleiglanzes, der in der That häufig freien Schwefel enthält (siehe Rammelsberg bei „PbS."). Die Ergebnisse der unten folgenden Analysen unterstützen diesen Schluſs.

Eine Bereitung des Schwefelbleis durch Reduktion des seltenen Bleivitriols mit Kohle (Baeyer, Verh. der Berl. Anthrop. Ges. 1888. p. 576) hat bei den Petrie'schen Schminken jedenfalls nicht stattgefunden; die unter der Lupe zu beobachtende Krystallform, die wechselnden Mengen von schwefelsaurem Blei neben Schwefelblei in geformten Proben, das Fehlen des ersteren in den pulverigen Proben, sprechen nicht für eine solche Reduktion; beweisend ist das Vorhandensein von „schwefligsaurem Blei" in No. 20 II, welches leicht durch Oxydation von feuchtem Schwefelblei an der Luft entsteht (Gmelin-Kraut bei „Blei"), nicht aber bei Reduktion des Sulfats mit glühender Kohle.

Die von Prof v. Baeyer untersuchte Probe aus der Sammlung des Herrn Architekten Hasselmann, (in Kaphelberg bei Abbach) welche ich zum Vergleich wünschte, konnte ich leider nicht erhalten.

Da die groſse Mehrzahl der von mir untersuchten Augenschminken aus Schwefelblei- bezw. dessen Verwandlungsformen bestand, möchte ich deren Analysen denen der übrigen voranschicken.

Um bei der Trennung des Schwefelblei von Bleisulfat und des Bleisulfit von letzterem möglichst genaue Resultate zu erhalten, construierte ich mir folgenden Apparat zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure auf Grund der oxydierenden Wirkung von Jodlösung auf dieselben:

„Ein die gewogene Substanz enthaltender, kleiner, weit- und kurzhalsiger Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlosen; durch die erste Bohrung ragt das Rohr eines Tropftrichters, welcher mit zehnprocentiger Salzsäure gefüllt ist, fast bis auf den Boden, die zweite Bohrung verschliefst ein rechtwinklig gebogenes Gasleitungsrohr. Dieses führt zu einem gekühlten, leeren Absorptionsgefäfs, worin sich Wasser und Säuredämpfe verdichten und welches vorübergehend den durch die Säure unter Erwärmen frei gemachten Schwefelwasserstoff aufnimmt. Letzterer gelangt

von dort in zwei $^1/_{100}$-Normaljodlösung enthaltende Absorptionsflaschen, wo er zersetzt wird. Um übergehenden Joddampf zurückzuhalten, schliefst sich an die beiden Jodflaschen eine solche mit Jodkaliumlösung an, den Schluſs bildet eine Flasche mit Bleilösung, welche einen Verlust von Schwefelwasserstoff anzeigt, indem sie sich schwärzt. Um den Schwefelwasserstoff aus der Luft abzuhalten, steht der Tropftrichter ebenfalls mit einer Flasche, welche Bleilösung enthält, in Verbindung. Alle Teile des Apparats sind luftdicht aneinander gehängt. Die den Schluſs bildende Flasche ist mit einer Wasserluftpumpe verbunden, mittelst welcher nach der Gasentwickelung ein langsamer Luftstrom durch die Lösungen gesogen wird. Die nicht reducierte Jodlösung wird mit $^1/_{100}$ Normalthiosulfat zurücktitriert und die Zahl der verbrauchten cc. Jodlösung mit dem Koëfficienten für Schwefel, „0, 00016“ multipliziert.

Dieses Verfahren gestattet auch eine Abkürznng der Metallbestimmungen, indem man die, mit Salzsäure zersetzbaren, frischgefällten Sulfide, wie oben zersetzt und die Zahl der verbrauchten cc. Jodlösung mit dem Koefficienten für das betreffende Metall multipliziert.

Anschliefsend Beleganalysen für diese Bestimmungsmethode:

Bleinitrat.

1) Angewandt: 0,1032; verbrauchtes Thiosulfat: 38,70 cc.; angewandte Jodlösung: 100 cc.; verbrauchte Jodlösung 61,30 cc.
Diese entsprechen: 0,06314 Blei = 61,18 %.

2) Angewandt: 0,0565; angewandte Jodlösung: 100 cc.; verbrauchte Thiosulfatlösung: 66,4; verbrauchte Jodlösung: 33,60.
Diese entsprechen: 0,0346 Blei = 61,23%.

Zwei gewichtsanalytische Bestimmungen ergeben:
61,08 % und 61,13 %.

Um nachzuweisen, ob auch die Zersetzung natürlichen Schwefelblei's eine quantitative sei, wurden zwei Proben ein und desselben Bleiglanzes nach obiger Methode analysiert.

Bleiglanz.

1) Angewandt: 0,0513; angewandte Jodlösung: 100 cc.; verbrauchte Thiosulfatlösung: 58,1 cc.; verbrauchte Jodlösung: 41,9 cc.
Diese entsprechen: 0,006704 S. (als H^2S,) = 13,06 % S.
und 0,04315 Pb. = 84,07 % Pb.

2) Angewandt: 0,0635; angew. Jodl. 100 cc; verbr. Thiosulfatl. 48.25; verbr. Jodl. = 51,75 cc.
Diese entsprechen: 0,00828 S. = 13,03 % S
und 0,0533 Pb = 83,93 % Pb.

Zwei gewichtsanalytische Bestimmungen ergaben in demselben Bleiglanz:

84,33 % und 84,21 %.

Nachdem sich damit die Anwendbarkeit der beschriebenen Bestimmungsmethode ergeben, schritt ich zur Analyse der Bleischminken, zuvörderst der Proben „2, 7, 10, 14, 16, 18, 22 und 24." Dieselben waren mehr oder minder durch Sand oder Pflanzenreste verunreinigte, natürliche Bleiglanze, ohne schwefelsaures Bleioxyd. Die No. 14, 16 und 24 enthielten Kohle beigemengt. Neben Schwefelblei enthielten alle Eisenoxyd, Spuren Kalk, Mangan und Quarz.

Während alle Proben, ausgenommen 24, in geringer Menge und als Pulver vorlagen, zeigte 24 die oben beschriebene Stangenform, aber ohne Gufshöhlung. Es ist hier der gepulverte Bleiglanz angenscheinlich trocken in die Form gepreſst worden, weshalb diese Probe auch nicht, wie die andern geformten, der Oxydation unterlegen gewesen war; schon zwischen den Fingern liefs sich das Stück zerdrücken. Da alle oben aufgezählten Proben nahezu gleiche Zusammensetzung hatten, wurden nur No. 24 und 18, von welchen genügeud Substanz zur Verfügung stand, quantitativ analysiert.

Die gepulverten Proben wurden zuvor bei ca. 70° getrocknet.

Analyse von No. 18.

Bestimmung des PbS. aus dem H_2S.

Angewandt: 0,0615: angewandte Jodlösung: 100 cc.: verbrauchte Thiosulfatlösung: 52,90; verbrauchte Jodlösung: 47,10 cc.

Diese entsprechen: 0,00755 Schwefel
und 0,04850 Blei;
also Schwefelblei 0,05605 = 91,13 %.

Bestimmung des Pb. nnd Fe_2O_3 im Filtrat.

Gefundenes Bleisulfat = 0,0720 entsprechend 0,0491 Blei gegen 0,0485 obiger Bestimmung.

Gefundenes Fe_2O_3 = 0,0021 = 3,40 %.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand,

Quarz und Pflanzenreste, betrug 0,0032 nach dem Trocknen,
0,0029 nach dem Glühen
also 0,0003 = 0,48 % Pflanzenreste
und 0,0029 = 4,72 % Sand.

Demnach hatte die Schminke No. 18 die Zusammensetzung:

Bleiglanz	91,13
Fe_2O_3	3,40
Sand	4,72
Vegetabilisches	0,48
	99,73 %.

Kalk enthielt die Probe nur in Spuren; das Eisenoxyd und einen Teil des Glührückstandes möchte ich als natürliche Begleiter des Bleiglanzes ansprechen.

Analyse von No. 24.

Bestimmung des PbS aus dem H_2S.

Angewandt: 0,0550; angewandte Jodlösung: 100 cc: verbrauchte Thiosulfatlösung: 60,60; verbrauchte Jodlösung: 39,40 cc
diese entsprechen: 0,00630 Schwefel,
und 0,04054 Blei
also Schwefelblei 0,04684 = 85,16 %.

Bestimmung des Pb und Fe_2O_3 im Filtrat.

Gefundenes Bleisulfat: 0,0602, entsprechend: 0,0411 Blei, gegen 0,04054 obiger Bestimmuug.
Gefundenes Fe_2O_3 = 0,0037 = 6,77 %.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand,
Kohle und Sand, betrug gtrocknet: 0,00424; geglüht: 0,00271.

„Kohle“ also	0,00153 = 2,78 %
„Sand“	0,00271 = 4,93 %

Demnach hatte die Augenschminke No. 24 die Zusammensetzung:

Bleiglanz:	85,16 %
Fe_2O_3	6,77 %
Kohle:	2,78 %
Sand:	3,93 %
	99,64 %.

Mangan und Kalk waren nur in nicht wägbaren Spuren nachzuweisen. Die geringe Menge Kohle läfst annehmen, dafs sie nicht etwa ein Rest ist von Kohle, mit welcher Bleisulfat zu Sulfid reduziert worden, sondern eine zufällige oder auch absichtliche Beimengung, was um so eher anzunehmen ist, da auch Rufs von Harzen u. s. w. als Schminke benutzt wurde. Der ziemlich beträchtliche Eisenoxydgehalt deutet auch auf natürlichen Bleiglanz als Ausgangsmaterial.

Die nun folgenden Proben sind ebenfalls Bleiglanzschminken gewesen, aber in ihnen ist das Sulfid durch Rösten und nachherige

Oxydation der feuchten Masse an der Luft zum Teil verändert. Es gehören hierhin die Nummern:

1, 5, 8, 9, 20, 23, 25, 26, 28 und 30.

sowie die Proben von Prof. Ebers (No. 31 und 32.)

Hier finden wir freien Schwefel neben freiem Blei, Bleisulfid, schwefligsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd; als unwesentliche Bestandteile Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk, Chlormagnesium und Chloralkalien. In No. 5 war auch Kupferoxyd nachweisbar, welches jedenfalls aus einer andern Schminke zufällig hineingekommen ist.

Die gepulverten Proben wurden vor der Untersuchung mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und alsdann getrocknet.

Analyse von No. 26a.

Bestimmung des freien Schwefels

Angewandt: 3,5560 gr: Filter: 0,2925: vor der Extraktion mit CS_2 =3,8485; nach der Extraktion mit CS_2 = 3,7873:

Freier Schwefel = 0,0632 = 1,75 %.

Von dem ausgezogenen Pulver wurden zur Bestimmung von PbS und SO_3 angewandt: 0,355 gr: angewandte Jodlösung: 200,0 cc: verbrauchte Thiosulfatlösung: 110,50: verbrauchte Jodlösung: 89,50 cc.

Diese entsprechen:	0,0143 S.
und	0,0922 Pb.
also	0,1065 PbS = 30 %.

In der salzsauren Lösung, welche auch, da heifs filtriert, das Bleisulfat enthielt, wurde das Gesammtblei und die Schwefelsäure bestimmt.

Gefundenes $PbSO_4$ = 0,3390, entsprechend 0,2312 Gesammt-Blei; gefundenes $BaSO_4$ = 0,1460, entsprechend SO_3 = 0,0500 (oder 14,10 % SO_3).

Diese verlangen zu $PbSO_4$ = 0,1885 = 53,10 % genau 0,1385 PbO bezw. 0,1287 Pb.

Hierzu Pb 0,0922 vom PbS gaben 0,2209 Gesammtblei gegen 0,2312 oben gefundenes.

Der kleine Ueberschufs an Blei dürfte mit Rücksicht auf das Resultat anderer Analysen als metallisches Blei angenommen werden.

Bestimmung von Fe_2O_3, Al_2O_3 und dem unlöslichen Teil.

Angewandt: 1,0450: Eisenoxyd und Thonerde 0,0208: Eisen (durch Titration mit Permanganat) Fe = 0,0028 entsprechend 0,0040 Fe_2O_3 =0,38 %.

Thonerde = 0,0208 — 0,004 = 0,0168 g = 1,60 %.

In Salzsäure Unlösliches, Sand, abgeschiedene Kieselsäure und Kohle:

Nach dem Trocknen	= 0,07328
„ „ Glühen	= 0,04076 = 3,90 %
Kohle	= 0,03252 = 3,12 %

Bestimmung der Salzsäure.

Die Lauge aus einer Schmelze mit kohlensaurem Natron-Kali wurde mit Schwefelwasserstoff von den gelösten Spuren Blei befreit und dann mit Essigsäure neutralisiert; der H_2S wurde durch Erhitzen ausgetrieben. Die Lösung wurde dann mit Zehntel-Normalsilberlösung unter Zusatz von Magnesiamilch titriert.

Angewandt: 0,7580; verbrauchte Silberlösung: 5,12 cc:
diese entsprechen 0,01828 Cl = 2,36 %

Bestimmung des Magnesium und Natriumchlorids.

Der Glührückstand der, von Schwermetall befreiten, salzsauren Lösung wurde in bekannter Weise zur Bestimmung benutzt.

Angewandt: 1,560 gr: gefundenes $Mg_2P_2O_7$ = 0,020 g, entsprechend $MgCl_2$ =0,01718 = 1,101 %.

Gefundenes NaCl = 0,04600 = 2,95 %.

Beide Chloride zusammen entsprechen:

$MgCl_2$	0,823 %	Cl.
NaCl	1,800 %	

berechnet: 2,623 %
gegen durch Titration gefundenen 2,360 %.

Diese Annäherung gestattet wohl die Auffassung, dafs Magnesia und Alkali als Chloride vorlagen. Demnach dürfte No. 26a der folgenden Zusammensetzung entsprechen!

Schwefelblei	30,00
Schwefelsaures Bleioxyd	53,10
Thonerde	1,60
Eisenoxyd	0,38
Kohle	3,12
Sand und SiO_2	3,90
Chlormagnesium	1,10
Chlornatrium	2,95
Freier Schwefel	1,75
	97,90.

Die geringen Mengen Kalk und Mangan konnten nicht bestimmt werden, auch gelang es nicht durch nochmalige Wiederholung der Analyse den 100% näher zu kommen. Wahrscheinlich ist es, dafs die durch etwaige gleichzeitige Anwesenheit von schwefligsaurem Bleioxyd neben Sulfid, sich entwickelnden Säuren

H_2S und SO_2 durch gegenseitige Zersetzung einen Verlust bewirken, sodafs statt 30 % Pb S, vielleicht 32 % Pb S (+ $PbSO_3$) zu setzen wären.

Das Auftreten von metallischem Blei, welches zwar hier nur in geringem Mafse sich zeigt, bei einzelnen andern Proben aber ziemlich bedeutend wird, läfst darauf schliefsen, dafs die Alten den Bleiglanz zuweilen geröstet haben, hierfür sprechen auch die schlackenartigen Stücke, welche einzelne Proben unter dem Mikroskop zeigen. Hille p. 241 schreibt auch: „Das in Aleppo gewöhnlich zur Schminke benutzte Bleierz wurde durch Rösten in einer Quitte, einem Apfel u. s. w. präpariert".

Das Eisenoxyd und die Thonerde stammen jedenfalls aus einem den Bleiglanz begleitenden Silikat, da sich bei dem Behandeln der Schminke mit Salzsäure Kieselsäure abscheidet. Die beiden Chloride könnten absichtlich als „Seesalz" zugesetzt sein; es wurden ja auch, wie im Papyros Ebers häufiger erwähnt, den Augensalben verschiedene „Unterarten" zugefügt.

Wie schon oben erwähnt ist die Zusammensetzung der einzelnen Stücke selbst ein und derselben Probe zuweilen sehr verschieden, so enthielt z. B. ein zweiter Splitter aus No. 26 nur Spuren Schwefelblei, statt dessen viel schwefelsaures Bleioxyd. Diese Probe wurde mit No. 26b bezeichnet.

Analyse von No. 26b.

Bestimmung des freien Schwefels.

Angewandt: 2,9150; Filter: 0,3110; vor der Extraktion: 3,2260; nach der Extraktion: 3,1872.

Freier Schwefel: 0,0388 = 1,33 %.

Bestimmung des Bleis und des SO_3.

Angewandt: 0,2134; Gefundenes $PbSO_4$ = 0,1840. entsprechend 0,1352 PbO und 0,0487 SO^3.

Gefundenes $BaSO^4$ = 0.1376, entsprechend SO^3: 0,0473, gegen obiges 0,0487.

Wir sind also wohl berechtigt anzunehmen, dafs das gesamte Bleioxyd als schwefelsaures vorlag.

$PbSO_4$ = 0,1840 = 86,22 %.

Bestimmung des Fe_2O_3, Al_2O_3 u. s. w.

Angewandt: 1,3440; gefunden: Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 0,0270 Fe (durch Tritation) = 0,00632, entsprechend Fe_2O_3 = 0,0091 = 0,68%.

Es bleiben demnach für

Al_2O_3 noch 0,0179 = 1,33%.

In Salzsäure Unlösliches: Nach dem Trocknen: 0,0840: nach dem Glühen: 0.0556.

Also „Vegetabilisches" = 0,0284 = 2,14%
Sand und SiO_2 = 0,0556 = 4,13%

Bestimmung des $MgCl_2$ und Alkalichlorids.

Angewandt: 1,56: Gefundenes $Mg_2P_2O_7$ = 0,0315; daraus berechnet $MgCl_2$ = 0.0135 = 0,87%; Gefundenes Alkalichlorid: 0,0562 = 3,6%

Der analysierten Probe käme also die Zusammensetzung zu:

Schwefelsaures Bleioxyd	86,22
Sand- und Kieselsänre	4,13
Vegetabilisches	2,14
Alkalichlorid	3,60
Chlormagnesium	0,87
Thonerde	1,33
Eisenoxyd	0,68
Freier Schwefel	1,33
	100.30

Ausserdem waren in geringer Menge nachweisbar Kalk und Manganoxydul.

Sowohl bei 26a, wie bei 26 b rührt der Kalk von der weissen Kruste her, die den Stücken anhaftet und die als „schwefelsaurer Kalk" bestimmt wurde. Von den nicht analysierten Stücken der Nr. 26 scheint ein charakteristisch geformtes, ungemein hartes, ziemlich viel metallisches Blei zu enthalten, wie die Betrachtung der Bruchfläche unter der Lupe zeigt. Die feste Konsistenz deutet auf Gummischleime als Bindemittel, da dieselbe bei Fettzusatz zu gleichem Zweck nicht erreicht werden kann. Bei den folgenden Proben wurde von der Bestimmung der unwesentlichen Bestandteile Abstand genommen, da sie sich zum grossen Teil als stark verunreinigt erwiesen. Es wurde nur das hier allein wichtige Verhältnifs zwischen Blei und den mit demselben verbundenen Säuren festgestellt.

Nr. 23.

Eines der beiden Stücke enthielt:
S als H_2S = 3,43%, welche 22,08 Pb verlangen,
zu Pb S 23,81 %
SO_3 — 10,06 %
entsprechend 25,90 % Pb, zu Pb SO_4 37,81 %.

Gefundenes Gesammt-Blei = 57,50 %. Demnach bleiben für metallisches Blei 8,09 %.

Also: Pb S = 23,81
Pb SO_4 = 37,81
Reduziertes Blei = 8,09.

Letzteres findet sich in der Schminke, wie schon oben gesagt, infolge eines kurzen Röstprozesses bei der Bereitung. Wie Hille, so schreibt auch Zippe (Metalle p. 220), allerdings mit Rücksicht auf Antimon-Schminke: „Das stibium wird, um die Augenschminke zu erhalten, mit Brodteig umgeben und zwischen Kohlen zum Glühen erhitzt." Diese Notitz nimmt er aus Plinius; Dioscorides fügt noch hinzu, dafs bei lange anhaltendem Erhitzen ein „Bleikorn" entstehe.

Bei der Gleichmässigkeit der Verwendung darf man wohl für die Bleischminken dieselbe Bereitungsweise annehmen, wie für die Antimonschminken, die sehr selten sind und fast immer durch Bleiglanz ersetzt wurden.

Nr. 25.

Freier Schwefel	0,11 %
Schwefelblei	29,75 %
Schwefelsaures Bleioxyd	38,70 %.

Nr. 8.

Schwefelblei	39,43
Schwefelsaures Bleioxyd	43,23.

Nr. 28

enthält 57% Blei auf nur 2,70% SO_3 und 2,35% S (als H_2S); der grosse Ueberschufs an Blei kann auch hier keine andere Erklärung finden, wie bei Nr. 23. Die Verwendung von „Grünbleierz" (s. Papyros Ebers) dürfte hierbei ausgeschlossen sein, da dieses Mineral sehr selten ist. Leider gestattete die geringe Menge des Materials keine genaueren Untersuchungen.

Aehnliche Verhältnisse finden sich bei den Nr. 30, 5 und 1.

Die Probe Nr. 5 zeigte unter dem Mikroskop graue Krystallchen und neben schwarzen Schlacken von Bleiglanz ein braunschwarzes amorphes Pulver. Letzteres liefs sich mit kalter verdünnter Salzsäure leicht auslaugen; die Lösung wurde mit Ammoniak sattblau, es war das Pulver also wahrscheinlich Kupferoxyd. Die grauen Krystallsplitter lösten sich aber erst beim Erhitzen mit starker Salzsäure, letztere Lösung reagierte ebenfalls auf Kupfer; diese

Kryställchen waren jedenfalls Malachitsplitter, da „gefärbte Gläser", die ja auch im alten Ägypten bekannt waren, und natürliche Kupfersilikate sich nicht so leicht zersetzen.

Speziell das Auftreten von Kupferoxyd neben dem grünen Salz spricht sehr für Malachit. Augenscheinlich ist diese Beimengung zu einer Bleischminke eine zufällige, vielleicht stammen die fraglichen Bestandteile aus grünen Schminken (s. Nr. 11 und 17.) Mehr Interesse als die vorigen bieten die Nr. 20 II und 9.

Nr. 20 II.

Diese Probe enthielt schwefligsaures Bleioxyd neben schwefelsaurem: das SO_2 wurde wie oben der H_2S bestimmt.

SO_2 = 4,22 % entspr.	13,58 Pb
SO_3 = 17,05 % „	43,89
Berechnetes Blei	57,47
Gefundenes Gesammtblei	59,75
Ueberschüssiges Blei	= 2,29.

In dieser Probe ist also bereits alles PbS oxydiert, es stellt dieselbe gleichsam ein Zwischenglied vor zwischen den Nr. 24 und 26 II. Die Oxydation findet nur bei feuchtem Schwefelblei statt, die Schminke Nr. II ist also vor beendigter Oxydation trocken geworden.

Nr. 9.

Diese Schminke, welche schon dadurch auffiel, dafs sie, zwar den andern gleichgestaltet, nur federkiel dick war, enthielt Molybdän, wie die Analyse ergab. Aus Schmelze der Substanz mit Soda und Schwefel wurde das Sulfid ausgelaugt und alsdann mit Schwefelsäure wieder gefällt, seine salzsaure Lösung wurde mit Rhodankalium rot, welche Färbung sich mit Aether ausschütteln liefs, wobei die Farbe des Aethers aus orange an der Luft in karminroth überging. Wegen der geringen Mengen konnten die Molybdänsäurereaktionen, bis auf diejenige mit Morphium, welche auch nur undeutlich war, nicht gelingen.

Eine quantitative Bestimmung ergab:

1,22 % S als H_2S
5,06 % SO_3
58,10 % Pb
und 6,01 % Mo

Das Molybdän ist hier im Verhältnifs zum Blei in zu geringer Menge, als dafs man an Gelbbleierz als Grundlage denken könnte;

es dürfte vielmehr ein Schwefelmolybdän haltiger Bleiglanz verwendet worden sein; ob aber den Alten dieses seltene Metall bezw. sein Sulfid, als von Bleiglanz verschieden, bekannt war, kann hieraus nicht geschlossen werden, da die Begleitung durch Molybdänglanz eine natürliche sein kann; allerdings liesse das kleinere Kaliber der Schminkstange darauf schliessen, dafs hierzu mit Bewusstsein selteneres oder kostbareres Material verwendet worden.

Die Proben 31 und 32 von Prof. Ebers sind wesentlich übereinstimmend mit 26; erstere enthält freien Schwefel. Von Antimon fand sich in allen bisher genannten Nummern keine Spur, so dafs die Behauptungen der Aegyptologen über das Vorkommen des Antimons im Alterthum auch hier, wie in den, in den letzten Jahren publizirten Analysen orientalischer, alter Schminken, keine Stütze fanden. Dagegen besteht Nr. 21 aus allerdings stark vermengtem, aber vollständig bleifreiem, dreifach „Schwefelantimon". Ausser 35 % Gangart und beigemengtem Quarz finden sich in dieser Schminke als nebensächliche Bestandtheile dieselben wie in den Bleischminken.

Nr. 21.

Da sich der „Spiessglanz" mit Salzsäure schwer zersetzt, konnte die Bestimmung des Sulfidschwefels als Schwefelwasserstoff nicht nach der bei dem Bleiglanze benutzten Methoden ausgeführt werden. Es wurde der Schwefel durch Schmelzen des Pulvers mit Soda und Salpeter zu Schwefelsäure oxydiert und letztere bestimmt.

Angewandt:		0.0532
Gefunden: Ba SO_4 =		0.0490
Berechnet auf S =		0,00673 = 12,71 %
Diese entsprechen		44,34 % Sb_2S_3
oder		31,63 % Sb.

Das Antimon wurde als Sb_2O_4 bestimmt.

Angewandt:		0,0655
Gefunden:	Sb_2O_4	0,0267
entsprechend Sb =		0,0211
		= 32,21 %
gegen obige		31,63 %

Das Verhältnifs des Antimons zum Schwefel stimmt demnach auf die Verbindung „Sb_2S_3". Da diese Schminke der 19. Dynastie entstammt, also aus dem 15. Jahrhundert vor Christus, beweist sie die Richtigkeit der Behauptungen Prof. Virchow's.

Die braunen Schminken:

Nr. 4, 12, 13, 15 und 20 1

sind mehr oder weniger mit Quarz und Pflanzentheilen verunreinigte stark eisenhaltige Thone, die zu wenig Interesse bieten in ihrer Zusammensetzung, als dafs eine quantitative Bestimmung nothwendig gewesen wäre. Die äussere Form ist bald die geriefte Stange, ähnlich der Bleischminken, bald eine ungeriefte cylindrische, mit Eindrücken eines Dikotyledonenblattes. In einzelnen Stücken begegnen wir auch wieder den grünen, winzigen Körnchen, welche in Nr. 1, 2, 5 und anderen auffielen, hier aber wahrscheinlich Oxydationsprodukt des in Thon vorkommenden Schwefelkieses (FeS_2) sind, nämlich schwefelsaures Eisenoxydul, besonders da in den Proben kein Kupfer nachzuweisen war. Mit Ausnahme von Nr. 5, in welcher allein Kupfer spurenweise vorkam, möchte ich auch die grünen Kryställchen in den Bleiglanzproben für Ferrosulfat ansprechen, das ebenfalls von Schwefelkies herstammt. Für Ferrosulfat möchte ich auch die vereinzelt in Nr. 6 vorkommenden Kryställchen halten. Diese Augenschminke 6, sowie 29 und 26 c sind in der Hauptsache gepulverter Braunstein. Die ausgeführten Bestimmungen des Mangandioxyds in diesen Proben haben für die Erklärung des Verhältnisses der verschiedenen Manganoxyde in dem angewandten Braunstein keinen Wert, da z. B. Nr. 26 c auch Schwefelblei enthielt, welches bekanntlich genaue Feststellung des $Mn\,O_2$ unmöglich macht. Nr. 26 c enthielt allerdings Braunstein als Hauptbestandteil, dann Bleiglanz, jedenfalls von 26 a herstammend, aus dessen Gusshöhlung die Probe herausgekratzt worden, und an nebensächlicheren Gemengteilen schwefelsauren Kalk und Quarz. Nr. 29 enthielt 20% $Mn\,O_2$, daneben andere Manganoxyde, geringe Mengen Schwefelblei und Eisenoxyd, sowie Thonerde und Kieselsäure, war also wohl gepulverter Pyrolusit.

Nr. 6 bestand aus Braunstein neben Kupferoxyd, welches sich mit Ammoniak auslaugen liefs; der Rückstand enthielt Eisenoxyd neben Eisenoxydul, und, da die Probe ebenfalls die mehrfach erwähnten grünen Krystalle zeigte, dürften letztere auch hier Eisenvitriol gewesen sein.

Das beigemengte Kupferoxyd ist vielleicht absichtlich zugesetzt, um eine dunklere Färbung zu erzielen. Für die direkte Anwendung von Kupferoxyd spricht die Probe Nr. 27, die in Salzsäure voll-

ständig löslich ist. Das aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällte und als Cu_2S bestimmte Kupfer ergab, dafs vorliegende Schminke lediglich Kupferoxyd war.

Angewandt: 0,1050
Gefundenes Cu_2S = 0,1042 = CuO.

Bei vorsichtigem Zusatz von HCl konnte eine geringe Gasentwickelung beobachtet werden, jedenfalls Kohlensäure. Da Kupferoxyd durch Glühen von Carbonat erhalten wird, so ist wohl kein Zweifel, dafs auch die alten Ägypter natürliche oder künstliche Kupferkarbonate auf diese Weise zur Bereitung einer schwarzen Augenschminke verwendeten. Ausser zum Schminken, dienten diese Präparate auch zu Heilzwecken, (Pap. Ebers) was besonders für diese Kupferverbindungen wahrscheinlich ist, die ja noch heute dem Arzneischatz angehören. Einen Beweis für die Anwendung von Cuprihydrosilicaten (Kupferkieselsalbe Pap. Ebers) schienen die Proben Nr. 11 und 17 zu liefern. Sie zeigten unter dem Mikroskop schillernde rundliche Körnchen, welche man für Harz hätte halten können, daneben weisse, grüngezeichnete Krystallsplitter und grüne Kryställchen von wechselnder Intensität der Farbe; ein unter das Deckglas gebrachter Tropfen Salzzäure bewirkte aber das Auftreten von Gasbläschen (Kohlensäure) und nach dem Behandeln mit Ammoniaklösung waren die grünen Krystalle und die Zeichnungen auf den Krystallsplittern verschwunden, an ein Kupfersilikat war also nicht mehr zu denken, sondern an Malachit oder Grünspan. Dieses Verhalten erinnert an einzelne Stellen aus Lepsius über mafek, „die Farbe des mafek war grün." „Man unterscheidet auch ein „echtes" mafek." „Die verschiedenen grünen Farben von den Wänden der thebanischen Königsgräber zeigten unter dem Mikroskop kleine grüne Glassplitter, zuweilen untermischt mit etwas weissem Glase." „Die kupferreiche Sinai-Halbinsel war das mafek-Land der Ägypter." Dieses mafek ist identisch mit der chrysocolla des Plinius, der auch von einer künstlichen Bereitung desselben berichtet, wobei er sagt, dafs in die Kupfergruben Wasser geleitet wurde, man dieselben aber im Sommer wieder austrocknen liefs; die dabei entstandenen Kupferoxydsalze wurden gepulvert, mit „Essig erweicht," getrocknet, gestossen und dann „mit Alaunschiefer und mit dem Kraute lutum getränkt." Wir finden also hier eine gewisse Uebereinstimmung des Endproduktes mit unseren Nr. 11 und

17 und dem mafek. In einer Berichtigung setzt Prof. Ebers an Stelle von „Kieselkupfersalbe" ein „Gemenge von Grünspan und Harz." Für Grünspan würde der Befund der obigen Proben sprechen. Harz war jedoch keins nachzuweisen, die rundlichen Körner waren Sand. Die weissen Krystallsplitter gehören einem mit Salzsäure zersetzbaren Silikat an. Eine Probe wurde mit conc. Salzsäure behandelt und der unlösliche Rückstand auf einem Filter gesammelt. Um die abgeschiedene Kieselsäure, wenn auch nur annähernd zu bestimmen, wurde dieselbe von dem unzersetzten Sand mit Karbonathaltiger Natronlauge getrennt und aus dieser ausgefällt.

Gefunden: 5,93 % SiO_2
auf 12,31 % CuO.

Dieses Verhältnifs widerspricht ebenfalls dem Vorliegen von Kupfersilikat. Die weissen Splitter können auch solche von künstlichem Glas sein, welches gepulvert und mit künstlichem oder natürlichem Kupferkarbonat gemengt auch als Malerfarbe und Glasur diente; zu letzterem Zwecke ist thatsächlich ein solches Pulver benutzt worden (Lepsius). Es war hierbei auch noch an Atakamit zu denken, einem basischen Kupferchlorid, bezw. an den grünen Rost auf den in Ägypten ausgegrabenen antiken Kunstprodukten aus Bronze, welcher grösstenteils aus dieser Substanz besteht (Zippe). Derselbe Autor bemerkt auch, dafs die Alten den Grünspan fast auf dieselbe Weise bereiteten, wie wir heute. Für diese künstliche Darstellung spricht ja auch der Gebrauch von Kupferoxyd, welches allerdings auch natürlich vorkommt als Melakonat (Kupferschwärze). Dieses enthält 79.85 % Cu als CuO im reinen Zustande, ist aber gewöhnlich durch fremde Beimengungen unrein. Da Nr. 27 jedoch ganz reines CuO ist und auch noch Spuren CO_2 enthielt, ist es zweifellos künstlich dargestellt, wie auch die Kupferkarbonate aus 11 und 17 vielleicht künstlich sind. Wie schon die Nr. 27 und 6 zeigen, versuchten die Ägypter die importierten Antimonschminken und die ihnen von den Arabern wahrscheinlich für diese untergeschobenen Bleischminken durch andere schwarze Materialien zu ersetzen. Ein solches Substitut ist auch die Augenschminke Nr. 19.

Dieselbe ist ein schwarzes, stark magnetisches Pulver, teilweise in Salzsäure löslich mit schwarzem, kohlehaltigen Rückstand. Die Lösung enthält Eisen.

Analyse von Nr. 19.

Bestimmung des unlöslichen Rückstandes, der Kohle und des gesammten Eisens:

Angewandt: 0,0845: Unlösliches nach dem Trocknen = 0,0604 = 71,47 %; nach dem Glühen = 0,0504 = 59,64 %; Kohle 0,0100 = 11,83 %; Gefunden Fe_2O_3 = 0,0253 = 29,98 %, entsprechend Fe = 20,99 %.

Bestimmung des metallischen, bezw. Oxydul-Eisens (durch Titration mit Permanganat).

Angewandt: 0,0415: Gefunden: Fe = 0,00331 = 7,99 %. Diese subtrahiert vom Gesammteisen

20,99 — 7,99, bleiben 13,00 % Fe als Fe_2O_3. Diese erfordern 6,5 % Fe, als FeO zur Bildung von Fe_3O_4 = 26,93 %. Demnach sind noch 1,49 % Fe als metallisches anzusehen.

Die Augenschminke Nr. 19 entspricht also der Zusammensetzung:

Sand etc.	59,64
Kohle	11,83
Fe_3O_4	26,93
Fe	1,49
	99,89 %.

Da sich aus dem Pulver mit Salzsäure nur wenig Wasserstoff entwickelte, dasselbe aber dennoch lebhaft von dem Magneten angezogen wurde, war eher an ein magnetisches Eisenoxyduloxyd, als an Ferum reductum zu denken. Die Analyse bestätigt diesen Schluſs, indem die geringe Gasentwicklung von der geringen Eisenmenge herstammt, der magnetische Teil Eisenoxyduloxyd sein muſs. Letzteres entsteht bekanntlich leicht beim Erhitzen von Eisenoxyd mit Kohle an der Luft neben Spuren von metallischem Eisen. Für eine solche künstliche Bereitung spricht der Gehalt an Kohle. Ein Mineral, welches obiger Zusammensetzung entspricht, ist der Magnetit, den schon Plinius erwähnt; da die alten Ägypter tatsächlich Eisen besessen (Zippe p. 115) und auch selbst erzeugt haben, ist neben der Möglichkeit der Anwendung des Magnetits auch die des „Hammerschlags", der ebenfalls obige Zusammensetzung hat, denkbar. Mit Rücksicht aber auf eine gemeinsame Verwendung der Schminke als Cosmeticum und als Augenheilmittel und mit Berücksichtigung der von Prof. Ebers konstatierten Benutzung des Haematit zu Augensalben, möchte ich auch hier der Ansicht zuneigen, daſs in 19 ein mit glühender Kohle reducierter Haematit, verunreinigt mit Sand und überschüssiger Kohle, vorliegt.

Dieses Vorkommen von Metallen in altägyptischen Erzeugnissen drängte den Forschern die Frage der Herstellung dieser Metalle auf. Für Kupfer war die Beantwortung leicht; das Kupferland der Aegypter war die Sinai-Halbinsel, auch förderte Aegypten selbst Kupfererze, wie die unverkennbaren Reste von Minen und Schlackenhalden beweisen. Ramses der Grofse versuchte das arabische Kupferland mit Aegypten durch den vom roten Meere zu den Bitterseen und von hier zum Nile führenden Kanal zu verbinden (Zippe); ein Beweis, dafs Arabien mit Aegypten in einem engen Handelsverkehr stand. Auch das Eisen bezw. dessen Erze müssen zum grofsen Teil importiert worden sein, da Aegypten selbst arm ist an solchen Erzen. Während sich so Eisen und Kupfer in nächster Nähe fanden, ist die ägyptische Quelle für Antimon und Blei noch nicht genügend nachgewiesen. Weder die Sinai-Halbinsel noch Arabien besitzen diese Metalle, (nach einer Mitteilung von Prof. v. Sandberger) dennoch glauben die Aegyptologen, dafs dieselben aus nicht zu weiter Ferne nach Aegypten gekommen seien. In einer altägyptischen Inschrift wird das Land „mend" als die Heimat des „mestem", also des Antimons und dessen Substitut, des Bleis bezeichnet, und dieses Land ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein arabischer Küstenstrich, wie auch Brugsch Arabien als Bezugsquelle angiebt. Die Thatsache nun, dafs alte Schriftsteller Arabien als die Heimat von Produkten ansehen, welche in Wirklichkeit dort nur ihren Stapelplatz fanden, so Waren indischen und äthiopischen Ursprungs, läfst auch die Heimat des alten Bleis und Antimons in Ostindien suchen. Dort findet sich z. B. Antimonglanz in mächtigen Ablagerungen; riesige Mengen von Antimonglanz finden sich auch in fast fufslangen Krystallen in Japan. Wie Herodot den indischen Zimmt für ein arabisches Produkt hielt, so wird auch wohl der Irrtum der Aegyppter bezüglich der Heimat des mestem darin zu suchen sein, dafs die Araber diese Erzeugnisse Indiens hauptsächlich in den abendländischen Handel des Altertums brachten. Richter (Westermann's Monatshefte 1890) glaubt, dafs die Araber aus Nationalstolz und aus kaufmännischem Interesse ihre Quellen absichtlich verheimlichten, sodafs den benachbarten Völkern Arabien als das alles hervorbringende Wunderland erscheinen mufste. Ueber die einzelnen Handelsplätze des alten Arabiens und die Beförderung der Waren nach Aegypten berichtet Richter (l. c.) eingehend. Die Unterschiebung des Bleiglanzes für

Antimonglanz würde nach Obigen auch wohl den Arabern zur Last zu legen sein, während die Braunsteinschminken, sowie das Kupferoxyd und Eisenoxyduloxyd ägyptische Fälschung sein können. Zippe p. 185 läst auch das Zinn Indiens längs der Küsten von Arabien, durch das rote Meer nach Aegypten gelangen, wo es zur Fabrikation von Bronze diente: der älteste (Sanscrit-) Name für Zinn „Kastira" berechtigt zu dieser Annahme. Wenn nun so ein Handelsverkehr zwischen Indien und Aegypten über Arabien für Zinn fast zweifellos ist, so ist kein Grund vorhanden, nicht auch dieselbe Bezugsquelle für Blei und Antimon anzunehmen.

Untersuchung der Pflanzenreste.

Was die bei den Augenschminken sich findenden pflanzlichen Beimengungen anbetrifft, so ergab schon eine oberflächliche Betrachtung derselben, dafs sie zum gröfsten Teil aus gelblichen Bruchstücken eines hohlen Stengels bestehen. Daneben fanden sich, jedoch nur sehr vereinzelt, noch rhizomartige, solide, und dünne, hautartige Stücke.

Die mikroskopische Untersuchung der Halmreste ergab, dafs die betreffenden Pflanzen mono-kotyledonischen Charakter besafsen, da auf dem Querschnitt ein subepidermaler Sklerenchymring und zerstreute, geschlossene Gefäfsbündel zu beobachten waren. Die radiale Anordnung von Xylem und Phloëm, sowie der sklerenchymatische, ringförmige Bastbelag (Schutzscheide) und die charakteristische, trianguläre Stellung der drei Gefäfse lassen mit Sicherheit darauf schliefsen, dafs die vorliegenden Reste von einer Graminee abstammen. Der Schlufs auf den Stengelcharakter der Reste wurde durch die Flächenansicht der Stücke unterstützt, da spaltöffnungsreiche Streifen mit solchen abwechselten, die keine stomata besafsen, dafür aber kurze, kegelförmige Haare trugen. Die Anordnung der stomata war eine reifenförmige, wie sie sie bei den Monokotyledonen anzutreffen ist.

Die hautartigen, dünnen, nur zwei bis drei Zelllagen starken Reste sind jedenfalls Stücke von Blattscheiden, da die Ober- und Unterseite verschiedene Flächenansichten zeigten. Die Epidermiszellen der einen Seite besafsen nämlich im Gegensatz zu den geradwandigen der andern, stark wellig gebogene Zellwände, und eine gröfsere Zahl von Spaltöffnungen, welche ausschliefslich zu beiden

Seiten der parallel laufenden Nerven in einer Reihe lagen. Die wenigen stomata der anderen Seite waren unregelmäfsiger und zerstreuter angeordnet.

Die rhizomartigen Reste besafsen einen sich an die Epidermis anschliefsenden, mehrreihigen Sklerenchymring und einen centralen Gefäfsbündelcylinder mit kollateral angeordneten Strangteilen und einer einreihigen Endodermis. Die Zellen der letzteren zeigten einseitige Verdickung und wurde der Ring derselben von dünnwandigen Durchlafszellen unterbrochen.

Eine Deutung dieser vegetabilischen Reste liegt wohl ziemlich klar auf der Hand, wenn wir uns an die noch heute im Handel sich findende Stangenform des Gummi Gutti erinnern.

Die relativ geringe Wandstärke der Halmstücke, ihre anatomischen Merkmale, sowie das Vorhandensein von Blattscheideresten, lassen annehmen, dafs sie einer Grasart angehört haben. Die Internodien des Halmes wurden dann dicht unterhalb des Knotens abgeschnitten und stellten somit eine hohle, an einem Ende durch den Knoten verschlossene Röhre dar, in welche die halbflüssige, salbenartige Schminke hineingegossen wurde, um in dieser Form aufbewahrt zu werden und in den Handel zu gelangen. Die festen, etwa 1 mm im Durchmesser haltenden Stücke rühren jedenfalls von einem Rhizom her, mit welchem die Röhren zur gröfseren Haltbarkeit umwickelt waren.

Schliefslich ist noch zu bemerken, dafs an einzelnen Stücken der Schminke sich Eindrücke fanden, welche unzweifelhaft von den Nerven eines Dikotyledonenblattes herrühren. Diese ursprünglich jedenfalls mehr konsistenten Schminken-Latwergen wurden in Blätter eingehüllt, in ähnlicher Weise, wie wir noch zu unserer Zeit das Opium und zahlreiche Harze (Res. Dracon, Catechu, Elemi) im Handel vorfinden.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, die Ergebnisse der im Vorstehenden geschilderten Untersuchungen noch einmal kurz zusammenzufassen.

Das Material zu den Augenschminken, welches die alten Aegypter sehr wahrscheinlich aus Indien über Arabien bezogen, war in seltenen Fällen „Antimonglanz", meistens statt dessen aber „Bleiglanz" als solches, oder bereits verarbeitet. Das gepulverte Sulfid ist schwach geröstet worden und dann entweder so aufbe-

wahrt oder mit einem schleimigen Bindemittel angerührt, als Salbe oder Paste in Halmstücke gegossen worden; das feuchte Sulfid hat sich alsdann bis zur eingetretenen Trockenheit der Schminke partiell oxydiert.

Eine, scheinbar weniger gebräuchliche, andere Schminksubstanz ist der „Pyrolusit" (Braunstein) gewesen, der gepulvert, für sich, oder mit anderen Gemengteilen benutzt wurde.

Als Ersatzmittel haben auch gedient „Kupferoxyd", aus Karbonat durch Glühen gewonnen, dann „Eisenoxyduloxyd" aus Eisenoxyden durch Glühen mit Kohle dargestellt, und als braune Schminken stark „eisenoxydhaltige Thone".

Die grünen Schminken sind ein Gemenge eines feingepulverten künstlichen Glasflusses oder natürlichen Silikats mit basischem Kupferkarbonat bezw. Einhüllung.

Zur Verpackung bezw. Einhüllung dienten fingerdicke Gramineenstengel und auch zuweilen Dikotyledonenblätter, zur Aufbewahrung Gefäfse aus Alabaster und aus gebranntem Thon. Von den drei Proben aus einem vierfächerigen Gefäfs sind zwei gleichartige (braune Thone); die andere gehört zur Klasse der grünen Schminken.

---

2. Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile von Menyanthes trifoliata und Erythraea Centaurium.

Von Karl Lendrich.

(Eingegangen den 20. Januar 1892.)

Die ersten Versuche, den Bitterstoff aus Menyanthes trifoliata rein abzuscheiden, wurden zuerst von Trommsdorf und später von Brandes gemacht, ohne jedoch von Erfolg begleitet zu sein. Erst im Jahre 1861 gelang es Ludwig und Kromayer,[1] den Bitterstoff aus Menyanthes trifoliata zu isolieren. Sie fällten die heifs bereiteten, geklärten und konzentrierten wässrigen Auszüge mit Gerbsäure, trockneten den gewaschenen Niederschlag mit geschlemmtem Bleioxyd auf dem Wasserbade ein und kochten die trockene Masse mit 85 prozentigem Weingeist aus. Der terpentinartige Verdunstungs-

[1] Husemann, Hilger, Pflanzenstoffe 1884, Bd. II pag. 1279.

rückstand der weingeistigen Tinktur wurde wiederholt mit Wasser und Äther gewaschen und seine heifs bereitete wässrige Lösung nach dem Erkalten wiederum mit Gerbsäure gefällt. Der pflasterartige Niederschlag wird aufs Neue in weingeistiger Lösung mit Bleioxyd zersetzt, eingetrocknet, der Rückstand mit starkem Weingeist ausgekocht, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und nach Zusatz von Wasser verdunstet.

Nach einer späteren Angabe von Kromayer digeriert derselbe den möglichst konzentrierten wässrigen Auszug des Fieberklees bei 60—70° mit gekörnter Knochenkohle bis zur Entbitterung, kocht dann die mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Kohle mit Weingeist aus und konzentriert den heifs filtrierten Auszug durch Destillation bis zum Extrakt. Dieses wird zunächst zur Entfernung eines zweiten im Fieberklee vorkommenden, aber nicht näher untersuchten, kratzend schmeckenden Stoffes mit Äther behandelt und dann in wässriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser gewaschenen Niederschlag trocknet man mit Bleiweifs ein, zieht den Rückstand mit Weingeist aus, entfärbt den Auszug durch Knochenkohle, verdunstet, fällt die wässrige Lösung nochmals mit Gerbsäure und verfährt in der oben angegebenen Weise weiter. So dargestellt bildet der Bitterstoff (Menyanthin) eine amorphe, gelbliche Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich fest wird.

Er schmeckt stark und rein bitter und reagiert neutral. Bei 60—65° erweichend, schmilzt der Bitterstoff bei 100—115° zu einer dünnen klaren Flüssigkeit, die zu einer harten, durchsichtigen Masse wieder erstarrt. Er löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und Weingeist, nicht in Äther. Die kochend gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erkalten milchig.

Für die Zusammensetzung wurde von Ludwig und Kromayer zuerst die Formel $C_{22}H_{36}O_{11}$, später von Kromayer die Formel $C_{30}H_{46}O_{14}$ aufgestellt. Beim stärkeren Erhitzen wird das Menyanthin zerstört; konzentrierte Schwefelsäure giebt damit eine gelbbraune, beim Stehen violett werdende und auf Zusatz von Wasser graue Flocken abscheidende Lösung.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erfolgt Spaltung in gährungsfähigen Zucker und Menyanthol (C_8H_8O?). Kromayer giebt für diese Spaltung die noch unzuverlässige Gleichung:

$$C_{30}H_{46}O_{14} = 3\,C_8H_8O + C_6H_{12}O_6 + 5\,H_2O.$$

Das Menyanthol ist ein farbloses, schwer flüchtiges, dem Bittermandelöl ähnlich riechendes, sauer reagierendes Öl, das sich beim Stehen an der Luft, auch beim Schmelzen mit Kali in eine krystallinische, sublimierbare Säure verwandelt.

Nach der Dissertation von Liebelt[1] wird die Darstellung in folgender Weise vereinfacht.

Man rührt das Extrakt der Blätter vom Fieberklee zu einer dickflüssigen Masse an und schüttelt längere Zeit mit Alkohol. Der beim späteren Stehen sich absetzende Alkoholauszug wird abgetrennt und die Extraktion mehrmals wiederholt. Von den Alkoholauszügen wird der Weingeist abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Tierkohle behandelt, bis diese allen Bitterstoff aufgenommen hat. Die Tierkohle wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, um das Menyanthin in diesen überzuführen. Wiederum wird der Alkohol abdestilliert und aus seinem in Wasser aufgenommenen Rückstande das Menyanthin durch Gerbsäure gefällt. Aus dem mit Wasser ausgekneteten Niederschlage wird durch Behandlung mit Alkohol und Bleiweifs das Menyanthin frei gemacht, welches dann durch Wiederlösen in Alkohol und Entfärbung mit Tierkohle, Behandlung mit Äther, welcher eine fremde Beimengung aufnimmt, gereinigt wird.

Endlich wurde nochmals die Behandlung mit Gerbsäure etc. vorgenommen. So dargestellt enthielt das Menyanthin 56,22 Proz. C, 7,04 Proz. H und 36,74 Proz. O, was ziemlich genau mit den Bestimmungen von Kromeyer übereinstimmt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Menyanthin Traubenzucker und das aldehydische Menyanthol. Es entstehen aber dabei bedeutende Mengen harziger Nebenprodukte und das Menyanthol Liebelt hat nicht die Zusammensetzung, welche Kromayer ermittelte. (L. fand 72,32 Proz. C und 9,75 Proz. H.)

Eine weitere Differenz zwischen den Resultaten beider Forscher liegt darin, dafs Liebelt keine krystallinische Menyanthsäure, sondern nur harzige Produkte durch Oxydation des Menyanthols erzielen konnte.

---

[1] Wiggers u. Husemann, Jahresbericht 1878, pag. 119.

Über den aus Erythraea centaurium gewonnenen Bitterstoff, Erythrocentaurin, findet man in Husemann-Hilgers Pflanzenstoffe folgendes:

Zieht man nach Mehn das wässrige Extrakt des Tausendgüldenkrautes, Erythraea centaurium, mit Weingeist und den Verdunstungsrückstand der weingeistigen Tinktur mit Äther aus, so scheidet die ätherische Lösung beim freiwilligen Verdunsten Krystalle aus, die man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus kochendem Wasser und Äther mit Beihilfe von Tierkohle rein und farblos erhält. Die Ausbeute beträgt $^1/_{300}$ vom Gewichte des Tausendgüldenkrautes.

Die an sich farblosen, geruch- und geschmacklosen, neutral reagierenden Krystalle schmelzen bei 136° und erstarren wieder krystallinisch. An der Sonne färben sie sich schnell rosa und dann lebhaft rot, werden aber beim Erwärmen auf 130° wieder völlig entfärbt. Die Färbung tritt auch in sauerstofffreien Gasen auf.

Von kaltem Wasser erfordert das Erythrocentaurin 1630 Teile, von kochendem etwa 35 Teile, von 86proz. Weingeist 48 Teile, von Äther 245 Teile, von Chloroform 13½ Teile zur Lösung. Schwefelkohlenstoff, Benzol, flüchtige und fette Öle lösen es leicht. Konzentrierte Schwefelsäure giebt damit farblose Lösung, aus der es durch Wasser unverändert wieder gefällt wird. Die wässrige Lösung wird weder durch Metallsalze, noch durch Gerbsäure gefällt. Salpetersäure, Salzsäure, Chromsäure, Brom und Jod wirken nicht auf das Erythrocentaurin ein. Nur Chlor erzeugt beim Überleiten über die schmelzende Substanz ein krystallisierbares Zersetzungsprodukt, und übermangansaures Kali zersetzt schon in der Kälte.

Methoden zur Isolierung der Bitterstoffe aus Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium.

Bei der Isolierung der Bitterstoffe aus Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium wurde ein Mal das Verhalten der wässrigen und alkoholischen Pflanzenauszüge beim Digerieren mit Baryum- resp. Calciumhydroxyd, das andere Mal die Löslichkeit der Bitterstoffe beim Erschöpfen der grob gestofsenen Pflanzen mit Äther und Alkohol studiert.

I. Verhalten der Bitterstoffe gegen Baryum- und Calciumhydroxyd. Digeriert man die grob gestofsenen Kräuter

von Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium einige Zeit bei 50—60° C. im Wasserbade mit zweiprozentigem Barytwasser oder mit Kalkwasser, so zeigt sich, dafs der bittere Geschmack der Pflanzenpulver vollständig verschwunden ist. Es mufs demnach entweder eine geschmacklose Verbindung mit Baryum oder Calcium entstanden oder eine Zersetzung vor sich gegangen sein.

Zur weiteren Untersuchung wurden daher die abgepreſsten und filtrierten Auszüge eingeengt und in der Wärme zur Fällung des Baryts resp. Kalks Kohlensäure eingeleitet. Die Filtrate zeigten keinen bitteren Geschmack, gaben aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure weitere Fällungen, ohne dafs der Bitterstoff regeneriert wurde. Ebenso verhielten sich die alkoholischen Auszüge gegen zweiprozentige alkoholische Barytlösung.

Es machte sich aber bei der Behandlung mit Baryt- und Kalkwasser, sowohl bei Menyanthes trifoliata als auch bei Erythraea centaurium ein angenehmer aromatischer Geruch bemerkbar, der, wie sich später herausstellte, von Spaltungsprodukten der Bitterstoffe herrührte. Es war also auf diesem Wege nicht möglich, eine Isolierung der Bitterstoffe zu erzielen.

II. Verhalten der Bitterstoffe gegen Lösungsmittel. Es wurde nun das Verhalten der Bitterstoffe gegen Lösungsmittel studiert und dabei gefunden, dafs bei einer Extraktion der lufttrockenen und grob gepulverten Kräuter zuerst mit Äther und nachher mit 98 prozentigem Alkohol aller Bitterstoff denselben entzogen war, und dafs sowohl die ätherischen wie alkoholischen Auszüge Bitterstoff enthalten. Durch Destillation wurden die Auszüge zur Extraktkonsistenz gebracht und wie folgt weiter verarbeitet.

Isolierung des Bitterstoffes aus Menyanthes trifoliata.

I. Ätherischer Auszug. Das ätherische Extrakt von Menyanthes trifoliata, welches neben dem Bitterstoffe die Fettsäureester und in Äther löslichen Farbstoffe der Pflanze enthielt, zeigte sich frei von Gerbstoff und enthielt nur geringe Spuren anorganischer Bestandteile und machte es so besonders geeignet zur Isolierung des Bitterstoffes.

Zur Trennung des Bitterstoffes von den Fettsäureestern wurde das Extrakt so lange mit destilliertem Wasser von 50—60° C. ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckte. Es wurde

so eine schwach sauer reagierende, weingelbe, etwas opalisierende Lösung des Bitterstoffes erhalten. Das beim Ausziehen des ätherischen Extraktes mit Wasser Zurückbleibende wurde wie später folgt weiter verarbeitet.

Zur weiteren Reinigung wurde die wässrige Bitterstofflösung mit feuchtem Aluminiumhydroxyd geschüttelt und so nach dem Filtrieren eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung erhalten, in welcher durch Prüfen mit Eisenchloridlösung die Abwesenheit von Gerbstoff konstatiert wurde. Um den Einfluſs der atmosphärischen Luft zu vermeiden, wurde jetzt die Bitterstofflösung im Vacuumapparat eingedampft und zuletzt mit reinem Quarzsand zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wurde mit absolutem Alkohol erschöpft, die alkoholischen Auszüge an einem kühlen Ort zum Absetzen bei Seite gestellt, dann filtriert, das Filtrat durch Destillation auf ein kleineres Volumen gebracht und mit einem gleichen Volumen Äther gemischt, wodurch den Bitterstoff noch begleitende Verunreinigungen gefällt wurden. Die Äther-Alkohollösung des Bitterstoffes wurde vom Niederschlage durch Filtrieren getrennt, der Äther durch Destillation entfernt und die zurückbleibende alkoholische Lösung mit reiner Tierkohle in einem Kolben mit Rückfluſskühler gekocht, filtriert und immer wieder mit neuen Mengen Tierkohle behandelt. Auf diese Weise gelang es, eine kaum gelb gefärbte Lösung des Bitterstoffes zu erhalten. Der Alkohol wurde hierauf im Kohlensäurestrom, um auch hier die Einwirkung der Luft zu vermeiden, abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb so der Bitterstoff als gelbe, terpentinartige Masse von rein bitterem Geschmack, der, wie weiter unten folgt, geprüft und verarbeitet wurde.

II. Alkoholischer Auszug. Um aus dem alkoholischen Extrakt von Menyanthes trifoliata den Bitterstoff zu isolieren, wurde dasselbe mit destilliertem Wasser aufgenommen und zunächst mit neutralem Bleiacetat gefällt. Hierdurch wird der im alkoholischen Auszug enthaltene Gerbstoff und auch ein groſser Teil des Chlorophyllfarbstoffes gefällt. Nach dem Absetzen wurde filtriert und der Rückstand mit destilliertem Wasser gut nachgewaschen. Das klare, stark bitter schmeckende, gelb gefärbte Filtrat wurde nochmals mit Bleiacetat geprüft, wodurch jedoch kein weiterer Niederschlag entstand.

Die wässrige Bitterstofflösung wurde hierauf mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert, der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt und die freie Essigsäure durch Digerieren mit fein geschlemmtem Baryumcarbonat entfernt. Nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Baryumcarbonat wurde so eine schwach gelbe, rein bitter schmeckende Lösung erhalten, welche, wie vorher beschrieben, im Vacuumapparat zuletzt mit reinem Quarzsand zur Trockne gebracht wurde. Der Trockenrückstand wurde alsdann wieder mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach dem Absetzen an einem kühlen Ort filtriert, das Filtrat durch Destillation auf ein kleineres Volumen gebracht und mit einem gleichen Volumen Äther gemischt. Hierbei wurde die Lösung des Bitterstoffes zuerst milchig trübe, jedoch nach einiger Zeit wieder klar und es zeigte sich nun, dafs die Gefäfswandung mit kleinen Krystallen besetzt war. Die ätherisch-alkoholische Lösung wurde abgegofsen, die Krystalle mit einer Äther-Alkoholmischung gut abgewaschen und gesammelt.

Die Krystalle waren von rein süfsem Geschmack und bestanden unter dem Mikroskop betrachtet, aus monoklinen Prismen. Die wässrige Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung nicht direkt, sondern erst nach der Inversion mit verdünnter Säure. Bei der Polarisation zeigte die wässrige Lösung sich rechtsdrehend, jedoch konnte bei der geringen Ausbeute die spezifische Drehung nicht ermittelt werden. Die mit der invertierten Lösung mit Phenylhydrazin dargestellte Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 204° C.

Aus den erhaltenen Thatsachen zu schliefsen, bestehen die erhaltenen Krystalle aus Rohrzucker. Die vom Rohrzucker befreite Äther-Alkohollösung des Bitterstoffes wurde, wie vorher beim ätherischen Pflanzenextrakte, vom Äther getrennt, mit Tierkohle entfärbt und der Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der zurückbleibende Bitterstoff zeigte dieselben Eigenschaften des aus dem Ätherextrakt gewonnenen.

Charakterisierung des Bitterstoffes (Menyanthin).

Der nach den ausgeführten Methoden erhaltene Bitterstoff war von gelber Farbe, terpentinartiger Konsistenz, neutraler Reaktion und rein bitterem Geschmack.

Im Dampfstrom in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, wurde er fest und zeigte glasigen Bruch. Er war leicht löslich in

Alkohol und heifsem Wasser, schied sich aber aus letzterem unter Trübung in öligen Tröpfchen zum grofsen Teil wieder aus; schwerer war der Bitterstoff in kaltem Wasser und Äther löslich.

Ganz eigentümliches Verhalten zeigte die wässrige Lösung des Bitterstoffs gegen Alkaloidreagentien. Mit Wismuthjodid-Jodkalium entstand gelbe Fällung. Mit Quecksilberjodid-Jodkalium weisse Fällung. Mit Phosphormolybdaensaurem Natron, gelbe Fällung. Mit Gerbsäure, weisse Fällung. Mit Jodlösung, gelbe Fällung. Goldchlorid und Fehling'sche Lösung wurden reduziert.

Froehdes Reagens gab mit dem reinen Bitterstoff zuerst eine rotbraune Lösung, die später dunkel und missfarbig wurde.

Durch die eben erhaltenen Alkaloidreactionen veranlasst, wurde mit dem Bitterstoffe eine Prüfung auf Stickstoff vorgenommen, welcher jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Beim Versetzen der wässrigen Bitterstofflösung mit Baryt und Kalkwasser trat in der Wärme ein süsslich-aromatischer Geruch auf, ebenso beim Behandeln mit verdünnten Säuren und der bittere Geschmack war verschwunden und konnte auch nicht wieder regeneriert werden. Dafs auch der Bitterstoff nach längerer Zeit Zersetzung resp. Spaltung erfährt, zeigte eine kleine, in einem Glasröhrchen aufbewahrte Probe, welche dann nach $1^1/_2$ Jahren geöffnet, den Geruch nach Menyanthol und eine kleine Ausscheidung von Krystallen zeigte, die isoliert, die Reaktionen des bei der Säurespaltung auftretenden Kohlenhydrats zeigten.

Es war somit eine Spaltung des Bitterstoffes vor sich gegangen, deren Produkte weiter unten behandelt werden.

Zur weiteren Untersuchung wurde etwas Bitterstoff in einer Porzellanschale mit etwas Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der mit Wasser aufgenommene gelbe Rückstand war von bitterem Geschmack, gab mit Cyankaliumlösung eine tiefrote Färbung und vermochte Wolle gelb zu färben.

Ein anderer Teil der wässrigen Lösung wurde mit essigsaurem Natron und nachher mit Chlorcalcium versetzt, wodurch ein weisser in Essigsäure unlöslicher Niederschlag entstand. Aus den erhaltenen Reaktionen geht somit hervor, dafs durch die Oxydation des Bitterstoffes mit Salpetersäure, Pikrinsäure und Oxalsäure entstanden waren.

Ferner wurde etwas Bitterstoff mit Kalilauge im Silbertiegel eingedampft und der Rückstand vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Der Schmelzrückstand gab nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure übergossen einen schwachen Geruch nach Buttersäure und nach darauffolgendem Ausschütteln mit Äther beim Verdunsten des letzteren einen geringen krystallinischen Rückstand, welcher auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung durch die eintretende violette Färbung als phenolartiger Körper erkannt wurde.

Bei der, mit dem im Wasserstoffstrome getrockneten Bitterstoff vorgenommenen Elementaranalyse wurde gefunden:

I. Angewandte Substanz = 0.2351 II. Angewandte Substaez = 0.3207.
C: 59,33, H: 7,43, O: 33,24. C: 59,12, H: 7,39, O: 33,49.
Im Mittel C: 59,23, H: 7,41, O: 33,36.

Die von Kromayer angegebene Formel für Menyanthin ist C_{30} H_{46} O_{14}. Versucht man aus den erhaltenen Zahlen der Elementaranalysen eine Formel aufzustellen, so ergiebt sich die Formel C_{33} H_{50} O_{14}.

Spaltungsprodukte des Menyanthins.

Zur Untersuchung der Spaltungsprodukte des Menyanthins, werde eine heissgesättigte, wässrige Lösung desselben mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Kohlensäurestrome der Destillation unterworfen und zwei Drittel überdestillirt. Es wurde so ein trübes mit Öltöpfchen vermischtes Destillat von angenehm süsslich, aromatischem Geruch, jedoch keineswegs an Benzaldehyd errinnerud, erhalten.

Das Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther zum grossen Teil abdestillirt und der letzte Rest durch freiwilliges Verdunsten entfernt. Der Rückstand wurde im Exsiccator über Chlorcalcium vollends getrocknet und stellte so eine gelbliche, ölige, angenehm aromatisch rieehende Flüssigkeit dar.

Dieselbe war von saurer Reaction, zeigte ausgesprochenen Aldehydcharakter, indem sie sowohl mit Fuchsinschwefligersäure die bekannte violette Färbung gab, als auch mit ammoniakalischer Silberlösung Silberspiegel lieferte.

Bringt man einen Tropfen des mit dem Namen Menyanthol bezeichneten Spaltungsproduktes auf einen Porzellanteller und fügt einige Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung hinzu, so tritt beim Verreiben mit einem Glasstab die, die Phenole charakterisierende violette Farbe auf, sodafs das Menyanthol nicht nur ein

Aldehyd sondern auch ein phenolartiger Körper zu sein scheint. Es gelang mir durch Vermischen einer alkoholischen Menyanthollösung mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in essigsaurem Natron eine in orangeroten Blättchen krystallisierende Verbindung des Menyanthol's mit Phenylhydrazin zu erhalten, dessen weitere Untersuchung später folgen wird.

Bringt man etwas Menyanthol und Kalilauge in einem Silbertiegel zusammen, verdunstet zur Trockne und erhitzt vorsichtig bis zum Schmelzen, so erhält man nach der Aufnahme des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten des letzteren, einen geringen krystallinischen Rückstand, welcher mit Eisenchlorid die oben angeführte Phenolreaktion giebt.

Die Elementaranalyse des Menyantholes ergab:

I. Angewandte Substanz = 0,1148	II. Angewandte Substanz = 0,154	Im Mittel
C 66,04	65,81	65,97 %
H 8,69	8,85	8,77 %
O 25,37	25,34	25,26 %

Kromayer giebt für das Menyanthol die Formel C_8H_8O an; diese ist aber sehr unwahrscheinlich, da sich erstens der Körper nicht nur als Aldehyd, sondern auch als Phenol charakterisiert, zweitens wurden bei der Oxydation des Menyanthols mit Kaliumpermanganat, mit Aether und Verdunsten desselben nicht nur feine Nadeln, welche Kromayer als Menyanthsäure bezeichnet erhalten, sondern der Verdunstungsrückstand roch deutlich auch nach Buttersäure, sodafs das Menyanthol jedenfalls noch Seitenketten enthält, die bei der Oxydation abgespalten werden.

Versucht man aus den erhaltenen Elementaranalysen eine Formel aufzustellen, so ergiebt sich für die einfachste atomistische Verbindung $C_7H_{11}O_2$; in Wirklichkeit wird aber die Formel gröfser angenommen werden müssen, worauf schon die Spaltungsprodukte des Menyanthols hinweisen.

Der bei der Destillation der wässrigen Lösung des Menyanthins mit verdünnter Schwefelsäure gebliebene Rückstand wurde zunächst zur Entfernung eines sich abgeschiedenen harzigen Produktes mit Aether ausgeschüttelt, erhitzt und die freie Schwefelsäure mit feingeschlemmtem kohlensauren Baryt neutralisiert, der schwefelsaure Baryt abfiltriert und das Filtrat mit Tierkohle entfärbt.

Die so erhaltene farblose wässerige Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung, drehte die Polarisationsebene nach links, gab auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron eine krystallinische Fällung, deren Schmelzpunkt bei 205° C. lag und war mit Hefe gährungsfähig.

Der Verdunstungsrückstand stellte eine gelbe, gummiartige, geschmacklose Mafse dar, welche auf die Weise gereinigt wurde, dafs sie mit Methylalkohol ausgekocht, und aus einer Lösung mit Aether als weifse Flocken gefällt wurde.

Der Reduktionswert wurde nach Allihn festgestellt und gefunden, dafs 1,0 Substanz = 0,657 Cu, entsprachen.

Die specifische Drehung betrug $\alpha_D = -37^0$. Bei der Oxydation des Körpers mit Salpetersäure konnte nur Oxalsäure erhalten werden.

Kromayer bezeichnet den erhaltenen Körper als gährungsfähigen Zucker und Liebelt als Traubenzucker, dafs hier aber kein Traubenzucker vorliegt, zeigt schon die Linksdrehung der Polarisationsebene.

Isolierung des Bitterstoffes aus Erythraea centaurium.

Die Isolierung des Bitterstoffes aus Erythraea centaurium aus dem aetherischen und alkoholischen Extrakt geschah genau in derselben, mit den Extrakten von Menyanthes trifoliata ausgeführten Weise. Einen Unterschied zeigte jedoch hierbei das alkoholische Extrakt von Erythraea centaurium,

Nachdem der Bitterstoff aus demselben wie oben ausgeführt isoliert und die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen Aether gemischt wurde, entstand ein weifser, flockiger Niederschlag, der von der Aether-Alkohollösung getrennt und mit einer Aether-Alkoholmischung gut ausgewascheu wurde.

Die erhaltene amorphe Masse war von süfsem Geschmack und wurde zur weiteren Reinigung in heifsem Methylalkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Die Methylalkohollösung wurde im Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunstet und so, neben einem klaren farblosen Syrup, zu Drusen zusammengewachsene Krystalle erhalten. Syrup und Krystalle waren von süfsem Geschmack und wurden auf mechanischem Wege getrennt. Zur weiteren Bestimmung wurden beide im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet, ge-

trocknet, gewogen, in Wasser gelöst und die Lösungen auf 50 ccm bei 15° C. aufgefüllt.

Die Lösung des krystallisierten Körpers zeigte bei der Polarisation + 4°21′, nach dem Erhitzen auf 100° C. und wieder Abkühlen nur noch + 2°47′, zeigte also Birotation. Hieraus berechnet sich mit Berücksichtigung des specifischen Gewichts der Lösung und der angewandten Menge Substanz die specifische Drehung vor dem Erhitzen α_D = + 38°21′, nach dem Erhitzen α_D = + 38°21′.

Die Lösung des Syrups zeigte auf dieselbe Weise behandelt bei der Polarisation + 2°10′, aber keine Birotation. Die specifische Drehung wurde wie oben berechnet und α_D = + 37°37′ gefunden.

Die von beiden Körpern erhaltenen Phenylhydrazinverbindungen zeigten beide einen Schmelzpunkt von 201° C.

Der nach Allihn bestimmte Reduktionswert ergab:

für den krystallisierten Körper 1,0 = 1,90 Cu.
für den Syrup 1,0 = 1,885 Cu.

Aus dem ganzen Verhalten der beiden Substanzen geht hervor, daſs der krystallinische Körper Dextrose mit etwas Laevulose, der Syrup ein Gemisch von Laevulose und Dextrose ist; was darauf beruht, daſs beide Kohlehydrate nur mechanisch getrennt werden konnten.

Die von den Kohlehydraten befreite Aether-Alkohollösung des Bitterstoffes wurde, wie es bei Menyanthes trifoliata beschrieben ist, zunächst wieder vom Aether befreit, mit Tierkohle entfärbt, worauf nach dem Abdestillieren des Alkohols im Kohlensäurestrom der Bitterstoff rein erhalten wurde.

Charakterisierung des Bitterstoffes. (Erythrocentaurin.)

Der nach den oben ausgeführten Methoden erhaltene Bitterstoff, welcher von Mehn mit dem Namen Erythrocentaurin belegt worden ist, stellte eine kaum gefärbte, terpentinartige Masse von rein bitterem Geschmack und neutraler Reaktion dar.

Beim Trocknen des Bitterstoffes in einer Wasserstoffatmosphäre im Dampfstrom wurde derselbe fest und zeigte glasigen Bruch. Derselbe war leicht in Alkohol und heiſsem Wasser löslich, schied sich aber beim Erkalten der wässerigen Lösung zum Teil wieder aus; schwerer war er in Aether und kaltem Wasser löslich.

Ein Versuch das Erythrocentaurin krystallinisch zu erhalten war erfolglos.

Die wässrige Lösung des Erythrocentaurins zeigte das nämliche Verhalten gegen Alkaloidreagentien wie das Menyanthin.

Mit Wismuthjodid-Jodkalium entstand gelbe Fällung. Mit Phosphormolybdaensaurem Natron gelbe Fällung. Mit Gerbsäure weifse Fällung. Mit Jodlösung gelbe Fällung. Goldchlorid und Fehlingsche Lösung wurden reducirt. Froehde's Reagens gab mit dem reinen Bitterstoff eine rotbraune Lösung, welche später dunkel gefärbt wurde.

Bei der vorgenommenen Prüfung des Erythrocentaurins auf Stickstoff konnte derselbe nicht nachgewiesen werden. Bei der Behandlung der wässrigen Erythrocentaurinlösung mit Barytwasser, Kalkwasser, sowie auch mit verdünnten Mineralsäuren trat unter Verschwinden des Bitterstoffes genau derselbe süfslich aromatische Geruch, wie ihn das Menyanthin bei derselben Behandlung gab, auf.

Bei der Oxydation des Erythrocentaurins mit Salpetersäure, auf dieselbe Weise wie es beim Menyanthin beschrieben, konnte ebenfalls Pikrinsäure und Oxalsäure nachgewiesen werden. Beim vorsichtigen Schmelzen des Erythrocentaurins mit Kalihydrat im Silbertigel, trat auch hier beim Versetzen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure der Geruch nach flüchtigen Fettsäuren auf und beim Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether und Verdunsten des letzteren konnten ebenfalls im Verdunstungsrückstand mit verdünntem Eisenchlorid Phenole nachgewiesen werden.

I. Angewandte Substanz = 0,341	II. Angewandte Substanz = 0,4226	Im Mittel
C 53,10	53,24	C 53,17
H 7,06	7,06	H 7,06
O 39,84	39,70	O 39,77

Versucht man aus den durch die Elementaranalysen gefundenen Zahlen eine Formel aufzustellen, so ergiebt sich für die einfache atomistische Verbindung die Formel $C_9H_{14}O_5$.

Spaltungsprodukte des Erythrocentaurins.

Wie schon oben angedeutet wurde, trat bei der Behandlung des Erythrocentaurins in wässriger Lösung mit verdünnten Säuren süfslich aromatischer Geruch auf, der beim Behandeln des Menyanthins mit verdünnten Säuren entstand und von dem Spaltungsprodukt desselben herrührte.

Es wurde daher eine heifsgesättigte, wässrige Lösung des Ery-

throcentaurins mit verdünnter Schwefelsäure einer Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen und zwei Drittel überdestilliert. Das Destillat war durch suspendierte Oeltröpfchen trübe.

Durch Ausschütteln des Destillats mit Aether wurde nach dem Verdunsten des letzteren eine kleine Menge einer gelben, öligen, sauer reagierenden Flüssigkeit erhalten, die denselben Geruch wie das Menyanthol hatte.

Das erhaltene Spaltungsprodukt des Erythrocentaurins zeigte ebenfalls ausgesprochenen Aldehydcharakter, indem es sowohl mit Fuchsinschwefligersäure die violette Färbung gab, als auch mit ammoniakalischer Silberlösung Silberspiegel lieferte.

Beim Vermischen eines Tropfens des Spaltungsproduktes mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, durch Verreiben auf einem Porzellanteller vermittelst eines Glasstabes, trat auch hier die violette, die Phenole charakterisierende Färbung auf. Ebenso wurde auch beim vorsichtigen Schmelzen des Spaltungsproduktes mit Kalihydrat im Silbertiegel nach der Aufnahme mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln der Lösung mit Äther und Verdunsten des letzteren, ein Rückstand erhalten, der mit Eisenchlorid ebenfalls die oben angeführte Phenolreaktion gab.

Eine Verbrennung des Spaltungsproduktes konnte nicht ausgeführt werden, da bei der Destillation des Erythrocentaurins mit verdünnter Schwefelsäure reichlich harzige Produkte entstanden, sodafs die Ausbeute sehr gering war.

Der bei der Destillation gebliebene Rückstand wurde nun zur Entfernung der harzigen Produkte mit Äther ausgeschüttelt, die Schwefelsäure wie vorher mit kohlensaurem Baryt gefällt, filtriert, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit heifsem Methylalkohol aufgenommen und aus dieser Lösung auf Zusatz von Äther ein weifser flockiger Körper gefällt, der zu einer gummiartigen, geschmacklosen Masse zusammenballte.

Die wässrige Lösung des erhaltenen Körpers reduzierte Fehling'sche Lösung und zwar betrug der Reduktionswert für 1,0 = 0,624 Cu; drehte die Polarisationsebene nach rechts $\alpha_D = +15^0\ 3'$, gab mit Phenylhydrazin eine Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 205° C. lag und war mit Hefe gährungsfähig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnte nur Oxalsäure erhalten werden.

Es war somit gelungen, zwei Spaltungsprodukte des Erythro-

centaurins zu erhalten; ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, welches genau die Eigenschaften des Menyanthols zeigt und vielleicht als Erythrocentaurol bezeichnet werden kann; ferner einen Körper, welcher die Reaktionen der Glykosegruppe giebt, sich aber vom Traubenzucker durch seine Geschmacklosigkeit unterscheidet.

Mehn konnte keine Spaltungsprodukte erzielen; es ist überhaupt sehr zweifelhaft, ob der von ihm erhaltene, geschmacklose, krystallinische Körper der Bitterstoff von Erythraea centaurium war.

Die in Menyanthes trifoliata vorkommenden Fettsäureester.

Zur Ermittelung der in Menyanthes trifoliata vorkommenden Fettsäureester wird der beim Erschöpfen des ätherischen Pflanzenauszuges mit heifsem destillierten Wasser zur Gewinnung des Bitterstoffes bleibende Rückstand zunächst mit der dreifachen Menge einer 8prozentigen alkoholischen Kalilauge, deren Alkoholgehalt 70 Proz. beträgt, während 6 Stunden in einem Kolben mit Rückflufskühler auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Der Alkohol wird nun abdestilliert, der Rückstand mit heifsem destillierten Wasser aufgenommen und in die heifse Lösung zur Bindung des noch vorhandenen freien Alkalis Kohlensäure eingeleitet.

Hat man sich überzeugt, dafs kein freies Alkali mehr vorhanden, so wird das ganze Produkt auf dem Wasserbade mit reinem Quarzsand zur Trockne gebracht und zur Entfernung der letzten Spuren Feuchtigkeit in feinzerteiltem Zustande im Schwefelsäureexsiccator vollends ausgetrocknet. Das so erhaltene schwarzgrün gefärbte Produkt wurde nun weiter in einem kupfernen Extraktionsapparat mit wasserfreiem Äther so lange ausgezogen, bis der abfliefsende Äther nur noch wenig gefärbt war, was bei der sechsten Extraktion statt hatte.

Diese Extraktion mit Äther hat den Zweck, die Kaliseifen von den Alkoholen und zum Teil auch vom Farbstoff zu trennen; erstere sind in wasserfreien Äther unlöslich und bleiben daher bei der Extraktion zurück.

Ätherauszug aus den Seifen. Der durch Extraktion vermittelst Äther aus dem Verseifungsprodukt gewonnene Auszug hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers eine rotgelb gefärbte Masse von Butterkonsistenz. Um aus dieser Masse event. mit über-

gegangene Spuren von Kaliseifen zu entfernen, wurde dieselbe mit einem 20prozentigen Alkohol längere Zeit im Wasserbade digeriert, der Alkohol abgegossen und der Rückstand noch zu wiederholendlichen Malen auf dieselbe Weise ausgezogen. In dem Alkoholauszug waren nach dem Verdunsten desselben Spuren von Seifen nachzuweisen.

Durch Versuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln wurde gefunden, dafs die durch Extraktion vermittelst Äther aus den Seifen erhaltene rotgelbe Masse in siedendem Aceton zwar löslich war, jedoch beim Abkühlen auf ca. 40° C. ein sehr voluminöser Niederschlag, der durch anhaftenden Farbstoff noch stark gefärbt war, entstand. Derselbe wurde schnell von der Acetonlösung durch Filtrieren getrennt und durch häufiges Lösen und Abscheidenlassen aus siedendem Aceton, zuletzt aus Benzol und Chloroform als ein weifser, amorpher Körper erhalten.

Der erhaltene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 79° C. In allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, war er in der Wärme löslich und wurde aus konzentrierten Lösungen beim Erkalten derselben zum Teil wieder abgeschieden. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelte der Körper brenzliche Dämpfe und verbrannte mit heller Flamme, ohne Rückstand zu hinterlassen.

Bei der vorgenommenen Elementaranalyse wurde gefunde :

	I.	II.	Im Mittel:	Cerylalkohol verlaugt:
C	82,24	82,17	82,20	81,82
H	14,35	14,08	14,21	14,14
O	3,41	3,75	3,59	4,04

Aus dem gefundenen Schmelzpunkt von 79° C. und den Elementaranalysen geht hervor, dafs der vorliegende Körper Cerylalkohol $C_{27}H_{54}O$ ist.

Aus der von Cerylalkohol befreiten Acetonlösung schied sich ferner beim Stehen in der Kälte ein Körper aus, der ebenfalls durch anhaftenden Farbstoff gelbrot gefärbt war. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Aceton und später aus Benzol wurden nahezu farblose, fettglänzende Krystallnadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 162° C. lag. Aus dem gefundenen hohen Schmelzpunkt der Krystalle konnte man schliefsen, dafs kein Alkohol der Fettsäurereihe vorlag, sondern dafs der Körper der aromatischen Reihe angehören müsse. Aus naheliegenden Gründen wurde auf einen

cholesterinartigen Körper geschlossen und folgende Reaktionen mit demselben vorgenommen.

1) Einige Krystalle wurden in ca. 1 cbcm reiner konz. Schwefelsäure gelöst und eine Spur Jod hinzugefügt: hierbei wurde die Lösung bald violett und ging dann später in blau und grün über.

2) Einige Krystalle wurden in 2 cbcm Chloroform gelöst, 2 cbcm reine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.76 hinzugefügt und anhaltend geschüttelt. Die Schwefelsäure färbte sich anfangs gelb und nach längerer Einwirkung blutrot und teilte auch der überstehenden Chloroformschicht die Farbe mit, welche später noch in rotviolett überging. Erwärmt man anfangs gelinde, so treten die Reaktionen sofort ein. Schwefelsäure und Chloroform zeigten bei dieser Reaktion eine starke grüne Fluorescenz.

3) Gießt man einige Tropfen der vorher erhaltenen Chloroformlösung in eine kleine flache Porzellanschale, so geht die rotviolette Farbe bald in blau, dann in grün über und wird schließlich gelblich mißfarbig.

4) Zu einer kaltgehaltenen Lösung des krystallisierten Körpers in Essigsäureanhydrid wurde vorsichtig eine Spur konz. Schwefelsäure hinzugefügt, wodurch die Lösung sofort tief blau gefärbt wird und später in grün und gelb übergeht. Bei dieser Reaktion genügt es, wenn man eine Spur konz. Schwefelsäure mit dem Glasstab hinzufügt: bei größeren Mengen tritt sonst sofort die grüne Färbung auf.

5) Einige Krystalle wurden in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und die Salpetersäure dann auf dem Wasserbade verjagt. Es hinterblieb dabei ein gelber Rückstand, der, noch warm mit etwas Ammoniak betupft, sofort rot wurde.

Aus allen diesen Reaktionen, welche der krystallisierte Körper in Übereinstimmung mit dem Gallencholesterin gegeben hatte, geht hervor, daß derselbe auch ein Cholesterin war.

Zur weiteren Reinigung wurde das Cholesterin noch aus heißem Eisessig umkrystallisiert und daraus in weißen, fettglänzenden Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt wurde nochmals festgestellt und derselbe wiederum bei 162° C. gefunden.

Zur vollständigen Beseitigung von etwa vorhandenem Krystallwasser wurde das lufttrockene Cholesterin im Luftbad bei 100° C. bis

zum konstanten Gewicht getrocknet und 6,16 Proz. Krystallwasser gefunden. Bei der vorgenommenen Elementaranalyse des krystallwasserfreien Cholesterins wurde gefunden:

	I.	II.
C	80,98	80,81
H	11,68	11,58
O	7,34	7,61

Die bestehenden Formeln für Cholesterin verlangen für die Formel:

	I. $C_{26}H_{44}O$	II. $C_{25}H_{44}O$
C	83,87	83,08
H	11,82	11,73

Versucht man aus den bei der Elementaranalyse des oben beschriebenen Cholesterins erhaltenen Zahlen eine Formel aufzustellen, so stöfst man auf die interessante Thatsache, dafs Kohlenstoff und Wasserstoff annähernd in demselben Verhältnis zu einander stehen wie in den beiden von Beilstein angeführten Cholesterinformeln. Versucht man nun aus den gefundenen Zahlen eine Formel zu bilden und setzt O = 1, so findet man $C_{14}H_{24}O$.

Zieht man den hohen Schmelzpunkt in Betracht, so geht daraus hervor, dafs die aufgestellte Formel nicht die eigentliche sein kann; vielmehr liegt hier die Vermutung nahe, dafs das gefundene Cholesterin ein zweiwertiger Alkohol ist, dem vielleicht die Formel $C_{28}H_{48}O_2$ zukommt.

Bezieht man auf diese Formel das gefundene Krystallwasser, so erhält man $1^1/_2\,H_2O$; sodafs dem Cholesterin vielleicht die Formel $C_{28}H_{48}O_2 + 1^1/_2\,H_2O$ zukommt.

Isolierung des roten Farbstoffes aus dem Aetherauszug der Seifen.

Zur Isolierung des roten Farbstoffes aus dem Atherauszug der Seifen wurden die bei der Gewinnung des Cerylalkohols und Cholesterins zurückbleibenden, rotgelb gefärbten Acetonlösungen der Destillation unterworfen und der Rückstand mit heifsem Methylalkohol behandelt. Es zeigt sich dabei, dafs der Farbstoff darin nicht löslich war und als extraktartige Masse sich am Boden des Gefäfses abschied. Der Farbstoff wurde nun zu wiederholten Malen mit heifsem Methylalkohol ausgewaschen, dann mit Benzol aufgenommen und letzteres im Wasserbade verjagt.

Der so erhaltene Farbstoff war eine zähflüssige Masse von rotgelber Farbe, leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol

und Schwefelkohlenstoff: schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Methylalkohol.

Spectralanalytische Untersuchung des Farbstoffes.

Die spectralanalytischen Untersuchungen wurden im physikalischen Institut zu Erlangen unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann ausgeführt.

Zu den Untersuchungen diente ein Kirchhoff-Bunsen'scher Spectralapparat. Die Skala des Apparates enthält 180 Teilstriche und wurden dieselben nach genauer Justierung mit der Natriumlinie auf 50 eingestellt und blieb so diese Einstellung für alle Untersuchungen. Zur Beleuchtung diente Gaslicht. Die Kurve der Wellenlängen wurde nach charakteristischen Linienspectren gezeichnet, indem die Rowland'schen Wellenlängen zu Grunde gelegt wurden.

Zur spectralanalytischen Untersuchung des Farbstoffes wurden Lösungen desselben in Aceton, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff hergestellt, und zwar ein Teil des Farbstoffes in 100 cbcm des Lösungsmittels. Die Dicke der zu durchstrahlenden Schicht betrug stets 12 mm.

Bei der Untersuchung zeigten sämtliche Lösungen einen Absorptionsstreifen im Rot, sowie totale Absorptionsstreifen im Rot und Grün. Mit der Zunahme der Dispersion des Lösungsmittels rückte der Absorptionsstreifen im Rot immer mehr nach der Seite der längeren Wellenlängen und bestätigte so das Kund'sche Gesetz. Folgende Tabelle giebt nach der Dispersion der Lösungsmittel geordnet Beginn und totale Absorption im Rot und Grün, sowie die Breite des Absorptionsstreifen im Rot und dessen Mitte an. Die Wellenlängen sind in $\mu\mu$ angegeben.

Lösung	Absorpt. im Rot. Wellenl. in $\mu\mu$.		Absorptionsstr. i. Rot. Wellenlängen in $\mu\mu$.			Absorpt. im Grün. Wellenl. in $\mu\mu$.	
	Total	Beginn	von	bis	Mitte	Beginn	Total
Aceton . . .	765	667	647	625	636	532.5	515
Äther	705	675	642	629	636	525	513
Chloroform.	710	673	650	630	640	547	534
Benzol . . .	730	705	660	628	644	545	533
Schwefelkohlenstoff	745	698	660	630	645	560	547,5

Zur weiteren Untersuchung des Farbstoffes wurde derselbe mit einer 20prozentigen alkoholischen Kalilauge, deren Alkoholgehalt 90 Proz. betrug, in einem Kolben während 8 Tage am Rückflufskühler im Wasserbade erhitzt.

Der Alkohol wurde dann verjagt, der Rückstand mit destilliertem Wasser aufgenommen, erhitzt und Kohlensäure zur Bindung des freien Alkalis eingeleitet. Der Farbstoff wurde durch die Aufnahme mit Wasser ausgeschieden und mehrmals mit heifsem Wasser ausgewaschen. Die konzentrierten Waschwässer gaben beim Versetzen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure kleine Mengen Fettsäuren.

Der abgeschiedene Farbstoff wurde darauf im Wasserbade vom anhaftenden Wasser befreit und mit Aceton aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich nach längerem Stehen Cholesterin ab und wurde als solches nachgewiesen.

Es war also durch Behandlung mit starker Kalilauge gelungen, aus dem Farbstoff sowohl Fettsäuren, als auch Cholesterin abzuspalten.

Nach dem Verdunsten des Acetons hinterblieb wieder ein rotgelber Farbstoff von Extraktconsistenz.

Es wurde eine nochmalige, spectralanalytische Untersuchung des Farbstoffes unter genau denselben Bedingungen wie vorher angestellt, nur dafs dies Mal zur Beleuchtung Sonnenlicht diente. Hierbei wurde gefunden, dafs der Absorptionsstreifen, sowie auch die Absorption im Rot in allen Lösungen verschwunden war und sich nur noch eine totale Absorption im Grün zeigte.

Die folgende Tabelle wie vorher aufgestellt giebt den Beginn der totalen Absorption im Grün an.

Lösung	Totale Absorption im Grün. Wellenlängen in μ. μ.
Aceton	512
Aether	508
Chloroform	527
Benzol	525
Schwefelkohlenstoff	545

Die bei der spectralanalytischen Untersuchung des Farbstoffes gefundenen Absorptionsstreifen fallen nicht mit dem des Chlorophylls (A 655-685) zusammen, sodafs eine Anwesenheit von Chlorophyllfarbstoff nicht angenommen werden kann. Das Verschwinden des Absorptionsstreifens im Rot bei der weiteren Verseifung des Farb-

stoffes und die dabei abgespaltenen Fettsäuren und Cholesterin, lassen zu der Vermutung kommen, dafs der Farbstoff in naher Beziehung zu den Fettsäureestern des Cholesterins steht und als Carotin betrachtet werden darf.

Die Bestandteile der aus Menyanthes hergestellten Seifen.

Zur Bestimmung der Fettsäuren in Menyanthes trifoliata, wurden die mit der Extraktion mit Aether zurückbleibenden Kaliseifen mit heifsem Wasser aufgenommen, filtriert und zur Prüfung auf flüchtige Fettsäuren wie folgt behandelt. Zur Prüfung auf flüchtige Fettsäuren wurde die oben erhaltene Kaliseifenlösung in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und direkt einer Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen, Das erhaltene Destillat war von saurer Reaktion ,aufserdem waren Spuren einer festen Fettsäure mit übergegangen, welche durch Filtration entfernt wurden.

Das die leicht flüchtigen Fettsäuren enthaltende Destillat wurde nun zur Bindung und Untersuchung derselben mit kohlensaurem Natron neutralisiert und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein weifser, trockner Rückstand, der wie folgt näher geprüft wurde.

1) Ein Teil des Salzes wurde in wenig Wasser gelöst und einmal mit ammonikalischer Silberlösung, das andere Mal mit Quecksilberchlorid lösung versetzt, und gelang es beide Male die Reduktionserscheinungen, welche die Ameisensäure charakterisiert, zu erhalten.

2) Ein anderer Teil des Salzes wurde in einem Glasröhrchen mit etwas arseniger Säure erhitzt, wobei deutlich der charakteristische Geruch nach Kakodyloxyd auftrat, der die Gegenwart von Essigsäure anzeigte.

3) Ein dritter Teil des Salzes wurde in einem Reagensglas mit Alkohol uud verdünnter Schwefelsäure erhitzt, wobei neben Essigäther reichliche Mengen von Buttersäureäthyläther auftraten, wodurch die Anwesenheit von Buttersäure auch konstatiert war.

Es ist somit durch vorstehende Versuche die Anwesenheit von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure in Menyanthes trifoliata nachgewiesen.

Die nach der Dampfdestillation im Kolben zurückbleibenden Fettsäuren wurden nach dem Erstarren durch Filtrieren getrennt, das Filtrat mit kohlensaurem Baryt neutralisiert, vom schwefelsauren Baryt befreit und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit einem Gemisch von 1 Volumen Aether und 2 Volumen Alkohol ausgeschüttelt, filtriert und verdunstet. Im Verdunstungsrückstand konnte weder durch saures schwefelsaures Kali noch mit Kupfersulfat und Kalilauge eine Glycerinreaktion erhalten werden.

Es war somit erwiesen, das in Menyanthes trifoliata keine Glycerinfettsäureester vorkommen.

Zur Prüfung zunächst auf die Säuren der Oelsäurereihe, wurden die oben bei der Prüfung auf Glycerin erhaltenen Fettsäuren nochmals mit wässriger Kalilauge verseift und die erhaltene Seifenlösung mit essigsaurem Blei gefällt.

Die so erhaltenen durch Chlorophyll stark gefärbten Bleisalze der Fettsäuren, wurden wiederholt mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, bis im Waschwasser kein essigsaures Blei mehr nachzuweisen war. Die Bleisalze wurden gut getrocknet, zum feinen Pulver zerrieben und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Der hierbei erhaltene stark grün gefärbte Aetherauszug wurde zur Zerlegung event. vorhandenen oelsauren Blei's mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei keine Fällung von Bleisulfat entstand. Beim Verdunsten des Aethers wurde eine geringe Menge eines schwarzgrün gefärbten Extraktes, welches aus Chlorophyll und kleinen Mengen unverseifter Ester bestand, erhalten. Die Abwesenheit der Oelsäure war somit erwiesen.

Zum Nachweis der festen Fettsäuren wurden die extrahierten Bleisalze mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, durch Auswaschen von Schwefelsäure befreit und getrocknet.

Die getrockneten Fettsäuren wurden, um sie von anhaftendem Farbstoff zu befreien, in Alkohol gelöst und zu wiederholten Malen mit Tierkohle in der Wärme behandelt. Auf diese Weise wurde eine gelbe Lösung der Fettsäuren erzielt. Der Alkohol wurde abdestilliert, die zurückbleibenden Fettsäuren getrocknet und zur weiteren Reinigung aus einer schwerschmelzbaren Retorte bei 300 mm Vacuum der Destillation unterworfen.

Durch die Schwierigkeit der Reinigung der Fettsäuren waren die Verluste so grofs, dafs mit der geringen Ausbeute direkt fraktionierte Fällungen mit essigsaurem Baryum vorgenommen werden mufsten. Es wurden so drei Fällungen erhalten.

I. Fällung, gefunden Ba = 21,55 %
II. Fällung, gefunden Ba = 21,34 %
III. Fällung, gefunden Ba = 21,23 %
} Im Mittel = 21,37 % Ba.

Palmitinsäure verlangt 21,16 % Ba.

Es ist somit erwiesen, dafs die gefundene Säure Palmitinsäure war.

Die geringen Fällungen, welche noch mit Bariumacetat erhalten wurden, zeigten an, dafs jedenfalls noch Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt in Menyanthes trifoliata enthalten sind, die aber wegen der geringen Ausbeute nicht bestimmt werden konnten.

Fassen wir die aus dieser Arbeit sich ergebenden Thatsachen kurz zusammen, so ergiebt sich Folgendes:

1) Es ist in der Arbeit eine Methode zur Isolierung der Bitterstoffe aus Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium gegeben, welche sich von den bisher bekannten durch gröfsere Einfachheit in den Operationen auszeichnet; zugleich aber auch die oxydierenden Einwirkungen der athmosphärischen Luft, sowie der in Anwendung kommenden Agentien möglichst vermeidet, was bei der Isolierung und Reindarstellung der Bitterstoffe von grofser Bedeutung ist.

2) Durch die Untersuchung der Bitterstoffe von Menyanthes trifoliata und Erythraea centaurium, sowie ihrer Spaltungsprodukte, ist erwiesen, dafs dieselben einheitliche Verbindungen von glycosidischer Natur sind.

3) Aus den Spaltungsprodukten der beiden Bitterstoffe, welche in ihren Reaktionen völlige Uebereinstimmung zeigen, geht hervor, dafs dieselben in sehr naher Beziehung zu einander stehen müssen.

4) Die in Menyanthes trifoliata enthaltenen Fettsäuren treten als Cholesterin- und Cerylester in der Pflanze auf.

5) Der aus Menyanthes trifoliata erhaltene rotgelbe Farbstoff scheint in naher Beziehung zu den Fettsäureestern des Cholesterins zu stehen und mit dem in Daucus Carota und vielen anderen Pflanzen vorkommenden Farbstoff, dem sog. Carotin, identisch zu sein.

Ueber die Alkaloïde von Lupinus albus.

Vorläufige Mitteilung.

Von Arturo Soldaini.

(Eingegangen den 26. Januar 1892.)

Seit mehr als einem Jahre beschäftige ich mich im Laboratorium des Herrn Professors A. Piutti in Neapel mit den Alkaloïden des Lupinus albus. Eine kürzlich erschienene Mitteilung von Siebert*) über das Lupanin des Samen von Lupinus angustifolius veranlasst mich, kurz über die von mir erhaltenen Resultate zu berichten.

Wenn man das konzentrierte wässerige Extrakt von Lupinus albus mit Aetzkalk versetzt und diese Masse darauf unter Rückfluſs mit Benzin auszieht, so ergeben sich aus diesem Auszuge mit Hilfe geeigneter Behandlungsweisen zwei Alkaloïde von der nämlichen elementaren Zusammensetzung, von denen das eine fest ist und bei 99° schmelzende Prismen bildet, während das zweite flüssig ist und eine ölige Konsistenz besitzt.

I. Bei 99° schmelzendes Alkoloïd.

Das feste Alkoloïd wurde von Herrn Professor E. Scacchi krystallographisch untersucht, welcher mir freundlichst folgendes mittteilte:

„Kristallsystem; monoklin.

$a : b : c = 1{,}7983 : 1 : 1{,}6710$

$\beta = 83^0 14'$.

Beobachtete Formen:

A	C	d	p
(100)	$(00\bar{1})$	$(10\bar{1})$	(111)
$\infty P\infty$	oP	$\breve{P}\infty$	—P

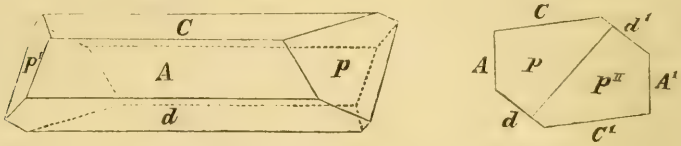
Beobachtete Kombinationen:

C A d p = (001) (100) $(10\bar{1})$ (111).

Winkel	berechnet	gemessen			
		Mittelwerte	N.	Grenzwerte.
A : C = 100 : 001	*	$83^0 14'$	4	$83^0 07'$—$83^0 44'$
A : d = 100 : 101	$50^0 45'$	$50^0 03'$	2	$50^0 39'$—$50^0 47'$
C : d′ = 001 : $\bar{1}01$	$46^0 01'$	$45^0 58'$	4	$45^0 36'$—$46^0 30'$
C : p = 001 : 111	*	$59^0 42'$	4	$59^0 20'$—$60^0 02'$
A : p = 100 : 111	*	$61^0 34'$	4	$61^0 09'$—$61^0 44'$
d : p = $10\bar{1}$: 111	$92^0 47'$	$92^0 59'$	4	$92^0 40$—$93^0 40$
p : p′ = 111 : $\bar{1}1\bar{1}$	$82^0 01'$	$82^0 40'$	1	—

*) Archiv der Pharmacie 229 (1891) 531.

Die Krystalle sink farblos, halbdurchsichtig, schwach glasglänzend; sie bilden kurze Prismen nach der Axe b. Die Flächen A und d geben Spiegelbilder, welche einigermafsen für die goniometrischen Messungen geeignet sind, die anderen C und p liefern schwache und unbestimmte Reflexe. Wegen der geringen Anzahl der geprüften Krystalle und wegen der mangelhaften Schärfe ihrer Flächen sind die berechneten Werte für die Elemente und für die Winkel nur als annähernde zu betrachten. Die beistehende Figur giebt die Kristallform des Alkoloïdes wieder."



Die Elementaranalyse des Alkoloïdes, welches mehrmals aus Petroleumaether unkristallisiert worden war, lieferte die folgenden Resultate:

I. 0,2054 gr gaben 0,1816 gr. H_2O und 0,5453 gr CO_2
II. 0,2610 gr „ 0,2322 gr. „ „ 0,6952 gr „
III. 0,1650 gr „ 16,0 cc N bei 21,5°C. und 760,6 Mm Barometerstand, also 14,84 cc bei 0°C. und 760 Mm Druck, entsprechend 0,01874 gr Stickstoff.
IV. 0,1664 gr gaben 17,3 cc N bei 22° C. und 731 Mm Barometerstand = 15:4 cc N bei 0° und 760 Mm Druck, also 0,01945 gr Stickstoff.
V. 0,1945 gr lieferten 20 cc N bei 25,7°C. und 736,6 Mm. Barometerstand = 17,71 cc N bei 0° und 760 Mm Druck, also 0,022367 gr Stickstoff.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{15}H_{21}N_2O$
C	72,39	72,46	—	—	—	72,58
H	9,72	9,88	—	—	—	9,67
N	—	—	11,36	11,69	11,49	11,29.

Die Formel $C_{15}H_{21}N_2O$, welche am besten den Analysenresultaten entspricht, wurde durch die Analyse einiger Salze, sowie durch die Bestimmung der Molekulargröfse nach der Methode von Raoult bestätigt. Letztere hat für wässerige Lösungen folgende Resultate ergeben:

Concentration	Depression in °C.	Depressionscoefficient	Molekulare Depression für $C_{15}H_{24}N_2O$
I. 0,8248	0,065	0,0788	19,54
II. 2,4928	0,195	0,0782	19,39
III. 2,4928	0,190	0,07662	18,90
IV. 2,5000	0,195	0,07800	19,34

Molekulargewicht	gefunden				berechnet f. $C_{15}H_{24}N_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
	241	243	248	243	248.

Die analysirten Salze waren die folgenden:

Das Chlorhydrat: $C_{15}H_{24}N_2O\ HCl.2H_2O$, vom Schmelzpunkt 135°;

das Jodhydrat: $C_{15}H_{24}N_2O\ HJ$, welches bei 185° schmilzt;

das Chloraurat: $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$;

das Chloroplatinat: $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$;

das Sulfocyanat: $C_{15}H_{24}N_2O.HSCN.H_2O$, vom Schmelzpunkt 124°;

das Jodmethylat des Alkaloïdes: $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$, welches bei 233° schmilzt;

die Bromverbindung: $C_{15}H_{21}N_2O.Br_3$, vom Schmelzpunkt 124—125°;

Ferner wurden Untersuchungen über die Constitution des Alkaloïdes angestellt.

II. Flüssiges Alkaloïd.

Das flüssige Alkaloïd entspricht ebenfalls der Formel $C_{15}H_{24}N_2O$. Es scheint nach seinen physikalischen Eigenschaften und bezüglich der Derivate identisch zu sein mit dem Lupanin' welches Hagen*) zuerst aus dem Samen von Lupinus angustifolius isoliert hat, und welches Siebert in letzter Zeit eingehender studierte. Der chemische und krystallographische Vergleich der Salze, welche es bildet, mit denjenigen des festen Alkoloïdes ist noch nicht beendet, und kann ich daher noch nicht sagen, ob die beiden Alkaloïde, welche ich erhalten habe, mit einander identisch sind oder ob das eine aus dem andern entstanden ist. Unter allen Umständen möchte ich mir aber durch diese Mitteilung vorbehalten, meine Untersuchung fortzusetzen, speciell diejenigen über die Constitution des Alkaloides vom Schmelzpunkt 99°, von dessen Vorkommen in dem Samen von Lupinus angustifolius Siebert nicht spricht.

(Napoli, Instituto Chimica Farmaceutica 2 Tossicologica. Januar 1892.)

*) Annalen der Chemie 230 (1885) 367.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Experimentelle Untersuchungen über die Wertbestimmung der Harze und Balsame.

Von H. Beckurts und W. Brüche.

Die Prüfung der Harze und Balsame war bis vor kurzem auf die Beurteilung ihres äusseren Ansehens, des Geruchs und des Geschmacks, auf Bestimmung des specifischen Gewichts, der Härte, des Schmelzpunkts und wenige andere spezielle Verfahren beschränkt. Wohl mit der Erste, welcher in der Erkenntnis der Unzulänglichkeit dieser Kriterien sich eingehender mit der Untersuchung der Harze und Balsame beschäftigte, war E. Hirchsohn*), dessen Arbeiten sich hauptsächlich auf die Löslichkeit der Harze in Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Chloroform, Petroläther und auf das Verhalten dieser Harzlösungen zu Reagentien, wie Bleiacetat, Ferrichlorid, Ammoniak, Natriumkarbonat, Essigsäure und Jodlösung beziehen. M. v. Schmidt und F. Erban**) ferner Mills***) und zu fast gleicher Zeit A. Kremel****) wandten die in neuerer Zeit von Köttsdorfer und v. Hübl zur Untersuchung der Fette

---

*) Beiträge zur Chemie der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame. Dissertation Dorpat 1877; Pharm. Jahresb. 1877, 36.

**) Sitzungsb. d. Mathem.-Naturw. Klasse der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften, Wien 1886, 94, II, 917.

***) Journ. of the Society of Chemic. Industrie 5, 221.

****) Notizen zur Prüfung der Arzneimittel 1889, 28.

gebräuchlichen Methoden auf Balsame, Gummiharze und Harze an und fanden, dafs viele derselben sich durch konstante Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen charakterisieren. Die von den genannten Forschern, zu denen sich in neuerer Zeit noch E. Dieterich†) gesellt hat, erhaltenen Werte zeigen aber, wie aus den Literatur-Angaben hervorgeht, unter einander noch erhebliche Abweichungen, sodafs an ihre Verwertung bei Normierung der an die Harzdrogen zu stellenden Anforderungen noch nicht gedacht werden kann. Dazu sind noch möglichst umfassende Untersuchungen mit notorisch reinem Material verschiedener Provenienz erforderlich. In den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen sind neben der Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl die von dem Arzneibuche vorgeschriebenen, sowie andere Prüfungsmethoden hervorragenderer Bedeutung berücksichtigt worden. Wo im Laufe der Arbeit Zahlen angeführt werden, sind dies stets Mittelwerte zweier oder mehrerer nahezu übereinstimmender Untersuchungen. Die Untersuchungsobjekte entstammen zum gröfsten Teil der pharmakognostischen Sammlung, sowie hervorragenden Drogenhäusern, zum kleineren Teile Apotheken. Die Provenienz der letzteren entstammenden Harzdrogen ist in der Arbeit stets als unbekannt bezeichnet.

I. Balsame.

Balsamum Copaivae.

Verfälschungen des Copaivabalsams mit anderen Balsamen, mit Harzen und fetten Oelen kommen häufig vor, sind aber schwierig mit Sicherheit nachweisbar. Zu den von der Pharm. Germ. Ed. II übernommenen Prüfungsvorschriften auf Terpenthin, fette Oele und Gurjunbalsam hat das neue deutsche Arzneibuch noch die Prüfung auf Esterverbindungen als einen der Jetztzeit entsprechenden Prüfungsmodus aufgenommen.

Aus der umstehenden Tabelle sind die unter Anwendung der vom deutschen Arzneibuche vorgeschriebenen Prüfungsmethoden bei der Untersuchung von sechs Balsamen unbekannter und 11 Balsamen bekannter Provenienz erhaltenen Resultate zusammengestellt.

---

†) Helfenb. Annalen 1888, 1889, 1890.

Nummer	Bezeichnung der Handelssorte	Spezif. Gew. bei 15°	Beschaffenheit des Verdampfungsrückstandes	Verhalten der CS_2lösung zu Salpetersäure u. Schwefelsäure	Wasserprobe Beschaffenh. der oberen Schicht	Wasserprobe Beschaffenh. der unteren Schicht	Zur Rücktitrierung verbr. ccm 1/4N.-Salzsäure
1	unbekannt.	0,985	normal.	normal.	blank.	trübe.	19,60
2	desgl.	1,00	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
3	desgl.	0,990	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
4	desgl.	0,995	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
5	desgl.	0,970	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,60
6	desgl.	0,968	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,90
7	Maracaibo direkt imp.	0,991	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	19,60
8	Angostura direkt imp.	1,022	desgl.	desgl.	blank, Schaumring.	desgl.	19,90
9	Bahia direkt imp.	0,962	desgl.	anfangs rötlich, dann schwach violett.	blank.	desgl.	19,90
10	desgl.	1,031	desgl.	rötlich mit violettem Schimmer.	trübe, starker Schaum.	desgl.	18,80
11	Maracaibo via New-York.	0,995	desgl.	anfangs rötlich, dann violett.	blank.	desgl.	19,90
12	Carthagena direkt imp.	0,988	desgl.	normal.	desgl.	desgl.	19,90
13	Maranham London.	0,956	desgl.	desgl.	blank, starker Schaum.	desgl.	19,90
14	Para direkt imp.	0,984	desgl.	desgl.	blank.	desgl.	19,90
15	Maracaibo.	0,973	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	18,50
16	Para.	0,949	desgl.	schwach violett.	desgl.	desgl.	19,70
17	Ostindicum.	0,955	desgl.	dunkel violett.	starke Trübung	desgl.	19,90

Bemerkenswert ist das bislang noch niemals beobachtete hohe specifische Gewicht — nämlich 1,031 — des direkt importierten Bahia-Balsams (No. 10), der aber ebenso wie der Angosturabalsam (No. 8) mit dem spec. Gew. 1,022 und der Maracaibobalsam (No. 11) auf Grund des sonstigen chemischen Verhaltens beanstandet werden mufs, während sich gegen die Balsame No. 2 mit dem spec. Gew. 1,00, No. 5 mit dem spec. Gew. 0,995 und No. 7 mit dem spec. Gewicht 0,991 nichts Stichhaltiges einwenden läfst. Die Balsame (No. 13, 16, 17) mit niederem specifischem Gewicht, als das Arznei-

buch angiebt, kommen wegen sonstiger Unzuverlässigkeit nicht in Betracht. Da nun von den vorkommenden Verfälschungsmitteln durchschnittlich

Terpentinöl	ein spec. Gew.	0,855—0,865
Gurjunbalsam	„ „ „	0,955—0,975
Ricinusöl	„ „ „	0,950—0,970
Kolophonium	„ „ „	1,070—1,100
Sassafrasöl	„ „ „	1,070—1,090
Fette Oele	„ „ „	0,910—0,930

besitzen, so wird man ev. Verfälschung mit Sassafrasöl, Terpentinöl, Colophonium und fetten Oelen in den weitaus meisten Fällen aus dem spec. Gew. ersehen können, wohingegen Verfälschungen mit Gurjunbalsam und Ricinusöl bei nur geringer Geschicklichkeit des Fälschers durch eine günstige Kombination der Verhältnisse wohl schwerlich aus dem spec. Gew. dürften erkannt werden können.

Hinsichtlich der Verdampfungsmethode ergaben die Versuche, dafs 10 % Ricinusöl enthaltender, sonst normaler Copaivabalsam einen schmierigen, bei Berührung mit dem Finger backenden Harzrückstand ergab.

Die vom Arzneibuche wiederum rezipierte Flückiger'sche Methode zur Erkennung ev. vorhandenen Gurjunbalsams (Verhalten der Lösung in Schwefelkohlenstoff zu Salpetersäure und Schwefelsäure) ergab einen Hinweis auf obige Verfälschung bei Balsam:

No. 9	Bahia, direkter Import
No. 10	Bahia, direkter Import
No. 11	Maracaibo, via New-York
No. 16	Para.

Bei keinem dieser Balsame konnte aber aus dem Verhalten zu Petroläther auf Gurjunbalsam geschlossen werden. Die Lösungen von je 1 Teil derselben in 5 T. Petroläther setzten nach einiger Zeit nur wenige lockere Flocken ab, während bei Gegenwart von nur 5 % Gurjunbalsam eine starke Trübung unter schliesslicher Bildung eines dicken, voluminösen Niederschlages hätte entstehen müssen. Bedenkt man nun, dafs ein nur 5 % Gurjunbalsam enthaltender Kopaivabalsam durch sein Verhalten zu Petroleumäther und durch die Flückiger'sche Reaktion als mit Gurjunbalsam verfälscht erkannt wird, und dafs die Balsame 9, 10 und 11 bei der Flückiger'schen Reaktion zuerst eine rötliche, dann schwachviolette Färbung

zeigten und dabei gegen Petroläther sich normal verhielten, so muss man mit Hager diese Prüfung als unzuverlässig bezeichnen, da es Kopaivabalsame giebt, welche eine ähnliche Reaktion geben, die sich nur insofern von der des Gurjunbalsams unterscheidet, als der violetten Färbung eine rotbraune vorausgeht. Nur eine sofort eintretende rein violette Färbung bei Ausführung der Flückigerschen Reaktion gestattet also den Schluſs auf die Gegenwart von Gurjunbalsam.

Bei Ausführung der sogenannten Wasserprobe des Arzneibuches wurde bei Balsam No. 10, Bahia, direkter Import eine Färbung der Balsamschicht und Schaumbildung, bei No. 8, Angostura, direkter Import Schaumbildung und bei Balsam No. 13, Maranham, via London eine anhaltende Schaumbildung beobachtet. Während das Arzneibuch nichts von einem sich bildenden Schaum sagt, sondern nur das Blanksein sowohl der Balsamschicht, als auch der wässerigen Schicht verlangt, muſs nach neueren Erfahrungen auch das Auftreten von Schaum als ein Hinweis auf eine eventuell vorliegende Verfälschung gelten, denn die Balsame No. 8, 10 und 13 sind auf Grund des Ausfalls anderer Prüfungen entschieden zu beanstanden. Dagegen bedarf die Forderung einer blanken Balsamschicht, wie einer blanken wässerigen Schicht, wohl dahin einer Richtigstellung, daſs nur eine obere blanke Balsamschicht verlangt wird, denn wie anderen Autoren, z. B. Hager und Will, ist es auch uns nicht gelungen, bei notorisch reinen Balsamen eine blanke wässerige Schicht zu erhalten. Diese Trübung der wässerigen Schicht ist auch ganz natürlich, wenn man den Gehalt des Balsams an ätherischem Oel berücksichtigt.

Die Ergebnisse der ausgeführten Bestimmungen von Säure-, Ester-, Verseifungs- u. Jodzahlen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Zur Orientierung sei nochmals bemerkt, daſs die Säurezahl die Menge Aetzkali in Milligrammen ausdrückt, welche ein Gramm Balsam oder Harz in alkoholischer Lösung zur Sättigung gebraucht; die Verseifungszahl die in Milligrammen ausgedrückte Menge Aetzkali, welche von einem Gramm Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird, darstellt und die Differenz zwischen beiden Zahlen die Esterzahl ist, d. i. diejenige in Milligrammen ausgedrückte Menge Aetzkali, welche zur Verseifung der Esterverbindungen erforderlich ist. Die Jodzahl endlich ist die in

Prozenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag.

Zur Bestimmung der Säurezahl wird 1 g des Balsams oder gepulverten Harzes in 95procentigem Alkohol gelöst, die Lösung mit Phenolphtaleïn versetzt und mit Halb-Normal-Kalilauge bis zur Rötung titriert. Bei solchen Harzen, welche nur zum Teil in Alkohol löslich sind, ist ein Abfiltrieren des ungelösten Rückstandes nicht erforderlich, da es gleichgiltig ist, ob man das Filtrat oder die Lösung samt dem Rückstand titriert. Lagen Harze vor, welche durch Sand oder Holzstücke verunreinigt waren, oder sonst fremde Einschlüsse enthielten, so wurde bei den in Alkohol vollkommen löslichen Harzen die alkoholische Lösung durch ein zuvor gewogenes Filter filtriert, der auf diesem bleibende Rückstand mit Alkohol nachgewaschen, bei 100° getrocknet und sein Gewicht von dem des in Arbeit genommenen Harzes abgezogen.

In Alkohol nicht oder nur unvollkommen lösliche Harze dieser Art wurden unter Zusatz von Aether, oder mittelst Terpentinöl in Lösung übergeführt, die Lösung abfiltriert und mit dem Rückstande wie beschrieben, verfahren.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wird die Lösung von 1 g des zu untersuchenden Balsams oder Harzes in Alkohol mit 25 ccm $^1/_2$ Norm. alkoholischer Kalilauge 15 Minuten am Rückflufskühler gekocht und der Alkaliüberschuss mit $^1/_2$Normalsäure zurücktitriert. Zur Ermittelung der Jodzahl löst man 1 g des Balsams oder Harzes in 50 ccm Alkohol in einer Schüttelflasche, versetzt mit 25 ccm oder soviel der Hübl'schen Jodlösung, bis das Gemisch nach längerem Stehen rotbraun bleibt und titriert den Jodüberschuss nach 24 Stunden nach vorherigem Zusatz von 10procentiger Jodkaliumlösung mit $^1/_{10}$Norm.-Natriumthiosulfatlösung zurück.

No.	Provenienz	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	unbekannt.	78	5	83,7	157,6
2	desgl.	90,7	10	100,7	153
3	desgl.	87,6	0	87,6	148,3
4	desgl.	98,1	0	98,1	149,1
5	desgl.	93,8	5	98,8	140,8
6	desgl.	99,9	0	99,9	145,4
7	Maracaibo direkt imp.	95,8	5	100,8	145,1
8	Angostura direkt imp.	99,6	0	99,6	114
9	Bahia direkt imp.	73	0	73	208
10	Bahia direkt imp.	97,5	15,2	112,7	111,2
11	Maracaibo via New-York.	98	0	98	140
12	Carthagena direkt imp.	88,9	0	88,9	143,2
13	Maranham London.	71,5	0	71,5	166,7
14	Para direkt imp.	87,5	0	87,5	148,1
15	Maracaibo	79,3	19,7	99	—[1]
16	Para	38,1	2,9	41,0	155,7
17	Ostindicum·	8,7	0	8,7	151,0

Das deutsche Arzneibuch verlangt die gänzliche Abwesenheit oder die Anwesenheit nur sehr geringer Mengen von Esterverbindungen, ausgehend von der Thatsache, dafs der Copaivabalsam wohl freie Säuren, aber keine Ester enthält, und dementsprechend bei einer ganzen Reihe von Balsamen solche gar nicht oder doch nur in geringer Menge konstatiert werden konnten, während der Gurjunbalsam erhebliche Mengen von Estern neben Säure enthält. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden von uns bei einzelnen Balsamen Esterzahlen in der Höhe von 5 — 19 beobachtet. Entsprechen diese Balsame den Anforderungen des Arzneibuches? Zur Beantwortung dieser Frage schliessen wir bei unseren

[1] Ging leider verloren.

Betrachtungen die Balsame No. 9, 10, 13 und 16 von der weiteren Erörterung aus, da gegen diese auf Grund anderer Prüfungsmoden Einwendungen zu machen sind, und diese deshalb bei der Beurteilung unverfälschter Balsame nicht in Betracht gezogen werden konnten.

Von den übrigbleibenden Balsamen enthalten nur No. 1, 5, 7 und 15 Esterverbindungen, die Esterzahl beträgt bei den drei ersten 5, bei dem letzten Balsam 19,7. Mit dem Arzneibuch gesprochen, wurden zur Rücktitrierung der Zwecks Zersetzung von Esterverbindungen zugesetzten 20 ccm $^1/_4$ Normalkalilauge nach dem Kochen verbraucht bei:

No. 1	cm	19,60	$^1/_4$	Normal-Salzsäure	
No. 5	„	19,60	„	„	„
No. 7	„	19,60	„	„	„
No. 15	„	18,50	„	„	„

Ohne Bedenken erachten wir die Balsame 1, 5 und 7 noch für zulässig, zumal alle anderen Prüfungsmethoden normale Beschaffenheit derselben anzeigen. Ueber den Balsam No. 15 mit der Esterzahl 19,7 lässt sich auf Grund der bislang vorliegenden Erfahrungen Bestimmtes nicht sagen. Das sonst normale Verhalten auch dieses Balsams lässt die Annahme einer Verfälschung schwer aufkommen, sondern vermuten, dafs die relativ hohe Esterzahl auf eine von anderen Balsamen abweichende natürliche Zusammensetzung, zurückzuführen sei. Die Erfahrung, dafs es echte unverfälschte Balsame mit und ohne Esterverbindungen giebt, zwingt unbedingt zur Normierung der höchst zulässigen Esterzahl.

Ausser der Bestimmung der Esterzahl sind auch Säure- und Verseifungszahl für die Beurteilung des Copaivabalsams von Bedeutung. Die Bestimmung der Säurezahl giebt uns Anhaltepunkte zur Unterscheidung der einzelnen Handelssorten, da dieselbe bei dem Parabalsam erheblich kleiner, als wie bei dem Maracaibobalsam ist, und gestattet nicht nur eine stattgehabte Verfälschung, sondern auch in vielen Fällen die Art der Fälschung festzustellen. Kolophonium und Terpentin besitzen eine weit höhere Säurezahl, Fette Oele, die durch Kalilauge verseift werden, erhöhen die Ester- und Verseifungszahlen, Gurjunbalsam, ebenso Mineralöle, welche gegen Kalilauge indifferent sind, geben sich durch eine starke Erniedrigung der Säure- und Verseifungszahlen zu erkennen. Das einzige nicht

durch die Verseifungszahl zu erkennende Verfälschungsmaterial ist venetianischer Terpenthin, welcher innerhalb der für Copaivabalsam giltigen Grenzen liegende Säure- und Verseifungszahlen besitzt.

Nach den von uns gesammelten Erfahrungen mufs ein Balsam von normaler Beschaffenheit zwischen 75 und 100 liegende Säurezahlen geben, womit auch die Beobachtungen anderer Forscher übereinstimmen, während die Esterzahl nicht höher als 10 (vielleicht auch 20?) sein darf.

Die nachstehende Tabelle enthält Säure-, Ester- und Verseifungszahlen des Copaivabalsams und einiger gebräuchlicher Fälschungsmittel, wie solche von verschiedenen Autoren bisher ermittelt wurden.

Namen der Droge	Schmitt & Erban			Kremel			Dieterich			Mills			Beckurts, Brüche		
	Säurezahl	Esterzahl	Verseifzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifzahl	Säurezahl	Esterzahl	Verseifzahl
Colophonium . .	146	21	167	157-173	0	—	157—176	0	0	179	8	187	173-186	7—12	179-193
Tereb. venet. . .	69	29	98	70	0	—	78	0	—	—	—	—	76—101	3—6	81—101
Bals. Copaiv. ost. s. Gurjun . . .	— —	—	—	5,8-20	0	—	6,5—7,4	10,3—11,2	16,8—18,6	—	—	—	8,7	0	—
Balsam. Copaiv. Para	—	—	—	29,6	0	—	52—53	0	—	—	—	—	38—87	2	40—87
Bals. Copaiv. Maracaibo	— —	—	—	73—76	0	—	73,7—94,3	6,5—7	84,2 100,8	—	—	—	87—98	5—19,7	83-112

Höchst befriedigende Resultate wurden von uns bei Beurteilung des Balsams auf Grund der Jodzahl erhalten. Die Aufnahmefähigkeit für Jod wurde nach der bekannten Methode für fette Oele bestimmt, indem circa 0,5 g Balsam in 10 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit 25 ccm Jodlösung versetzt wurde, worauf nach 24 Stunden mit Natriumthiosulfatlösung das überschüssige Jod zurücktitriert ward.

Die Balsame No. 8, 9, 10 und 13 wichen, wie die Zahlen der vorletzten Tabelle (S. 70) lehren, hinsichtlich der Jodzahlen erheblich von den noch restierenden Balsamen ab, sie zeigen der Reihe nach die folgenden Jodzahlen: 114, 208, 111, 166. Waren diese Balsame bereits auf Grund anderer Prüfungen als unnormal erkannt, so brachte jetzt die Bestimmung der Jodzahl einen neuen Beweis für

die Richtigkeit der aus anderweitigen Prüfungen gezogenen Schlufsfolgerungen.

Die Jodzahlen der übrigen Balsame bewegen sich innerhalb der verhältnismässig engen Grenze 140—160, so dafs man recht wohl die Forderung des Nichtüberschreitens dieser Grenzen bei einem normalen Copaivabalsam stellen kann. Da beispielsweise Terebinth. venet. die Jodzahlen 143 (Schmidt und Erban), 135 (Beckurts, Brüche), Kolophonium 115,7 (S. & E.) 118 (B. & Br.) besitzen, so sind Verfälschungen mit diesen durch die Jodzahlen recht wohl nachzuweisen.

Bestätigen sich diese Angaben an weiterem Untersuchungsmaterial verschiedener Handelssorten, so dürfte die Bestimmung der Jodzahl bei Prüfung des Copaivabalsams in Zukunft eine wichtige Rolle zu spielen berufen sein.

Die Resultate der vorstehend geschilderten Untersuchungen des Copaivabalsams lassen sich dahin zusammenfassen, dafs man zur Begutachtung der Echtheit und Unverfälschtheit des Copaivabalsams genügenden Aufschlufs erhalten wird, wenn die Bestimmung des spec. Gewichtes, die Verdampfungsprobe, das Verhalten der Lösung des Balsams in Schwefelkohlenstoff zu Salpetersäure und Schwefelsäure, die Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, sowie der Jodzahl bei der Prüfung Berücksichtigung finden.

Balsamum Peruvianum.

Das deutsche Arzneibuch hat das im allgemeinen über Perubalsam Gesagte unverändert aus der Pharm. Germ. II hinübergenommen. Dasselbe ist geschehen mit der Behandlung des Balsams mit wechselnden Mengen Schwefelkohlenstoff als Prüfung auf Benzol und Gurjunbalsam, ebenso mit der Prüfung durch Ammoniak, nur dafs hierbei die Zeitangabe „24 Stunden“ weggefallen ist. Die Petroleumbenzinprobe ist insofern modifiziert aufgenommen worden, als das Arzneibuch den Verdampfungsrückstand des ganzen Filtrats, nicht, wie die Pharm. Germ. II vorschrieb, 30 Tropfen des Dekantates mit Salpetersäure versetzen läfst. Fast unverändert ist die Schwefelsäureprobe aus der Pharm. Germ. II hinübergenommen, während die Kalkprobe (zum Nachweis fetter Oele und saurer Harze) wohl als Ersatz für die fortgefallene Destillation des Balsams mit Wasser neu hinzugekommen ist.

Die Resultate, die ich bei der Untersuchung von 6 Balsamen unbekannter und von 9 Balsamen bekannter Provenienz nach Vorschrift des deutschen Arzneibuches erhielt, sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Nummer	Provenienz	Spez. Gew. bei 15°	Löslichkeit in Spiritus 1 + 1	Verhalten zu CS^2	Verhalten zu NH^3	Verhalten zu Kalkhydrat	Verhalten zu H^2SO^4	Salpetersäureprobe	Prüfung nach Denner
1	unbekannt.	1,138	normal.	normal.	normal.	normal.	normal.	grün, dann rot.	normal.
2	desgl.	1,140	desgl.	desgl.	desgl.	krümlich, nicht hart.	desgl.	grün, dann schmutzig braun.	desgl.
3	desgl.	1,144	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	blau, grün, dann rot.	desgl.
4	desgl.	1,141	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	bläulich, dann schmutzig braun.	desgl.
5	desgl.	1,142	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	normal.	normal, Harz schwimmt auf dem Chloroform.
6	desgl.	1,140	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.	schwach violett.
7	direkt April 1890.	1,143	desgl.	desgl.	desgl.	normal.	desgl.	desgl.	normal.
8	direkt September 1890.	1,139	desgl.	desgl.	desgl.	krümlich, nicht hart.	desgl.	intensiv blau.	violett.
9	direkt August 1890.	1,143	schwache Opalescenz	desgl.	desgl.	normal.	desgl.	blaugrün.	normal.
10	aus 2. Hand zweifelhaft.	1,140	normal.	desgl.	desgl.	hart.	desgl.	blaugrün.	desgl.
11	desgl.	1,138	schwache Opalescenz	desgl.	nach 15 Minuten konstanter Schaumring	hart.	desgl.	blau.	desgl.
12	via Havre.	1,141	desgl.	desgl.	normal.	normal.	desgl.	blaugrün.	schwarzbraun.
13	via Bremen.	1,118	desgl.	desgl.	Schaum noch nach 30 Minuten.	erhärtet unter Copaivageruch.	desgl.	schmutzig bläulich.	rot, Copaivageruch.
14	Pharmakopoe-Ware.	1,139	normal.	desgl.	normal.	normal.	desgl.	blaugrün.	normal.
15	direkt.	1,142	desgl.	desgl.	desgl.	krümlich, nicht hart.	desgl.	schwach blaugrün.	violett.

Balsamum Peruvianum No. 5 gemischt mit 10 Proz.

Name	Spez. Gew. bei 15°	Löslichkeit in Spiritus 1 + 1	Verhalten zu CS^2	Verhalten zu NH^3	Verhalten zu Kalkhydrat	Verhalten zu H^2SO^4	Salpetersäureprobe	Prüfung nach Denner
Ol. Ricini	1,123	normal.	normal.	normal.	normal.	Harz weich.	intensiv grün.	normal
Styrax dep. . . .	1,140	desgl.	desgl.	desgl.	krümlich, nicht hart.	normal.	intensiv blau, in rotbraun übergehend.	violettrötlich.
Bals. Copaiv. . .	1,125	desgl.	desgl.	nach 30 Minuten noch konst. Schaum.	hart.	desgl.	blau.	fleischfarben.
Bals. tolut. . . .	1,147	desgl.	dunkel.	normal.	normal.	desgl.	grünblau.	normal.
Tereb. venet. . .	1,125	desgl.	normal.	nach 30 Minuten noch konstanter Schaum.	desgl.	elastisch, aber brüchig.	intensiv blau.	fleischfarben.

Es entsprechen, wie aus dieser Tabelle ersichtlich, nur die Balsame No. 5, 6 und 7 den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches, während die übrigen 12 Balsame von der Verwendung in Apotheken auszuschliessen wären. Es ist kaum anzunehmen, dafs dies Verhältnis der Wirklichkeit entspricht. Schliefst man zunächst die Balsame No. 10, 11 und 13, gegen die auf Grund anderer Prüfungsmethoden Einwendungen zu machen sind, von weiterer Betrachtung aus, so mufs es auffällig erscheinen, dafs alle anderen Balsame, auch die unzweifelhaft echten, die modifizierte Salpetersäureprobe des Arzneibuches nicht aushalten. Zieht man sodann weiterhin in Betracht, dafs die Resultate anderer, im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung angeführten Untersuchungen den Beweis für die Unverfälschtheit der Balsame ergaben, so dürfte die Schlufsfolgerung gestattet sein, dafs auch die modifizierte Salpetersäureprobe des Arzneibuches für die Praxis zu scharf ist.*) Kommen auch im Handel Balsame vor, die diese Reaktion aushalten, und wurde auch von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen, dafs die modifizierte Salpetersäureprobe von echtem Balsam ausgehalten wird, so ist damit noch lange nicht der Beweis erbracht, dafs ein Balsam, der bezüglich dieser Prüfung in Stich läfst, nicht echt ist. Ja, es scheint sogar eine Eigenart einer grofsen Anzahl der seit den letzten Jahren

*) Vergl. auch Handelsb. von Gehe & Co. 1891, April, 10.

im Handel befindlichen Balsame zu sein, einen Petroleumbenzinauszug zu geben, dessen Verdampfungsrückstand, mit Salpetersäure befeuchtet, sich bläulich bis blaugrün färbt — allerdings in bedeutend geringerem Mafse, wie die verfälschten Balsame.

Im übrigen ist es nach unseren Beobachtungen einerlei, ob man den Verdunstungsrückstand des nach einigen Minuten Stehenlassens abgegossenen Dekantates oder des Filtrats mit Salpetersäure versetzt. Eine Abschwächung der Methode ist nur in dem Fortbleiben des Erwärmens zu erblicken, während im Verdunsten des ganzen Filtrats (gegenüber 30 Tropfen des Dekantates) anderseits wieder eine Verschärfung zu beobachten ist. So lange nun der positive Beweis, dafs alle die Salpetersäurereaktion nicht aushaltenden Balsame gefälscht sind, nicht erbracht ist, sollte man unseres Erachtens von diesem Prüfungsverfahren ganz absehen, wenngleich selbst kleine Mengen von Styrax, Terpentin, Kolophonium und Copaivabalsam sich durch dasselbe nachweisen lassen.

Die spezifischen Gewichte der Balsame bewegten sich mit Ausnahme desjenigen von No. 13 in den vorgeschriebenen Grenzen. Gemische von Perubalsam mit je 10 Proz. Styrax und Tolubalsam, Ricinusöl, Copaivabalsam und venetianischem Terpenthin zeigten, bis auf das mit Styrax und Tolubalsam hergestellte Gemisch eine starke Erniedrigung des spezif. Gewichts, so dafs man aus letzterem unter Umständen auf eine event. Verfälschung mit Ricinusöl, Copaivabalsam und Terpenthin, sofern dieselben in einer Menge von 5—10% vorhanden sind, schliessen kann.

Das Verhalten der Balsame und Balsammischungen zu einem gleichen Volum 90prozentigen Alkohols ergab keine Anhaltspunkte, da sowohl die reinen Balsame, wie die Mischungen sämmtlich blanke, einige schwach opalisierende Lösungen gaben.

Ebensowenig zeigte das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff etwas besonders Beachtenswertes, nur dafs das mit 10% Tolubalsam hergestellte Balsamgemisch einen Schwefelkohlenstoffauszug gab, der dunkler gefärbt war, als alle anderen Auszüge.

Das Resultat der Schwefelsäureprobe war bei allen Balsamen ein normales; das Balsamgemisch mit Ricinusöl ergab ein weiches, das mit venetianischem Terpenthin ein elastisches, aber brüchiges Harz. Nicht unerwähnt soll bleiben, dafs ev. zur Erkennung einer vorliegenden Verfälschung die Färbung und Be-

schaffenheit des über die Mischung von Balsam und Schwefelsäure gegossenen kalten Wassers nach dem Umrühren Verwendung finden kann. So lieferte z. B. der mit venetianischem Terpenthin verschnittene Balsam annähernd dasselbe Waschwasser, wie der Balsam No. 11, der in mancher Hinsicht eine Verfälschung mit Terpenthin als wahrscheinlich erscheinen liefs. Ebenso stimmte das Waschwasser des Copaiva- und Perubalsamsgemisches mit dem von Balsam No. 13 überein, dessen Gehalt an Copaivabalsam definitiv erwiesen war.

Die Ammoniakschüttelprobe wurde in einem 10 mm weiten Reagierrohre unter Anwendung von 100 kräftigen Schüttelschlägen ausgeführt. Nur bei Balsam No. 13 wurde ein starker, nach 30 Minuten noch konstanter Schaum und bei No. 11 ein starker, nach fünfzehn Minuten bis zum konstanten Schaumring zurückgehender Schaum erhalten. Dafs die Weite des Reagierrohres und die Anwendung der Kraft beim Schütteln auf das Resultat einen grofsen Einflufs haben, ist natürlich. Ratsam wäre es, diese beiden Punkte und die Zeitdauer, während welcher die Beobachtung eines ev. entstehenden Schaumes geschehen mufs, zu normieren, um individuellen Ansichten in dieser Beziehung aus dem Wege zu gehen.

In Anschlufs an diese von dem Deutschen Arzneibuch angegebenen Prüfungen unterwarf ich sämtliche Balsame und Balsamgemische auch der Denner'schen Prüfungsmethode.[1]) In der Praxis dürfte derselben nur dann eine Bedeutung zukommen, wenn es darauf ankommt, einen als verfälscht erkannten Balsam auf einen ev. Gehalt an Benzoe, bz. Styrax zu untersuchen. Jedoch konnten wir nach der Denner'schen Methode nicht solche zufriedenstellende Resultate erhalten, als man wohlberechtigter Weise auf Grund des sehr umständlichen und verhältnismäfsig langwierigen Verfahrens erwarten kann.[2]) So wurde zum B. bei dem mit 10% Styrax versetzten Balsam keine ausgesprochene violette, sondern nur eine schwach violette, ins rötliche übergehende Färbung des Chloroforms erhalten. Andererseits resultierte bei Balsam 6, 8 und 15 eine schwache violette bis violette Chloroformlösung, und zwar stimmten

[1]) Pharm. Centralhalle 1887.

[2]) E. Dieterich gelang der Nachweis von 5% Benzoe, nicht aber der von 5% Styrax im Perubalsam. Auch wurde bei dem 5% Benzoe enthaltenden Perubalsam eine rote, aber nicht violette bis blaue Färbung erhalten. (Helf Annal. 1888,46.)

diese 3 Balsame eigentümlicherweise in Bezug auf ihr Verhalten zu Kalkhydrat überein; sie gaben nach dem Erkalten ein Kalkgemisch, das krümlich, aber weich und nach dem Wortlaut des Arzneibuches nicht zu beanstanden war. Ebenso hielten diese 3 Balsame sämtliche an sie gestellte Forderungen, No. 6 sogar die Salpetersäurereaktion aus.

Die bei Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahl, sowie der Jodzahl erhaltenen, recht günstigen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

No.	Provenienz	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	unbekannt	42,4	206,8	249,2	40,0
2	desgl.	61,6	198,0	259,6	41,56
3	desgl.	55,8	185,4	241,2	40,26
4	desgl.	49,8	199	248,8	—
5	desgl.	58,4	194,4	252,8	41,6
6	desgl.	59,6	194,7	254,3	38,89
7	direkt April 1890.	51,1	202,8	253,9	39,93
8	direkt September 1890.	55,6	191,8	247,4	38,01
9	direkt August 1890.	53,5	197,8	251,3	39,67
10	aus 2. Hand zweifelhaft.	65,5	174,8	240,3	41,59
11	desgl.	58,7	187,3	245,9	50,15
12	via Hâvre.	59,7	196,7	256,4	38,53
13	via Bremen.	63,2	155	218,2	56,30
14	Pharmakopoe-Ware.	56,9	176,1	233	40,63
15	direkt.	62,1	186,4	248,5	41,16

Balsamum Peruvianum No. 5, gemischt mit 10 Proz.

von	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
Oleum Ricini	58,3	160	213,3	48,1
Styrax dep.	55,4	169	224,4	53
Bals. Copaiv.	58,2	177,5	235,7	59,8
Bals. Tolut.	72,7	173,2	245,9	50,5
Tereb. venet.	48,5	180	228,5	56,6

Während die Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl bei der Prüfung der Perubalsame noch keine Verwendung gefunden, ist der von Kremel empfohlene, auf der Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen basierende Prüfungsmodus schon zu öfterem Anlafs zu Untersuchungen und diesbezüglichen Veröffentlichungen gewesen. Die Resultate, welche die verschiedenen Autoren hiermit erhielten, sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
Kremel	40,4—49,4	181,1—199,2	230,2—240,0
Dieterich	50,4—58,8	196,0—201,6	246,9—254,8
Gehe	17,7—36,7	212,7—258,8	240,5—283,0
Beckurts } Brüche }	42,4—61,8	185,4—206,8	241,2—259,6

Beim Vergleiche dieser Zahlen findet man, dafs die von Gehe und Dieterich gefundenen Zahlen gut mit den von uns gefundenen übereinstimmen, sofern man nur die Verseifungszahlen in Betracht zieht; wogegen zwischen den Säure- und Esterzahlen so grofse Differenzen bestehen, dafs man wohl schwerlich von einer Übereinstimmung sprechen kann. Die Zukunft mufs lehren, ob diese grofsen Differenzen in einer verschiedenen Zusammensetzung der einzelnen Balsame oder aber in einer verschiedenen Ausführung der Methode selbst zu suchen sind. Bei der Feststellung der obigen Zahlen wandten wir zur Titration einmal eine ca. 10 % spirituöse, mit 5 T. Wasser versetzte Balsamlösung, das andere mal eine nach dem Vorgange von Dieterich etwa 10prozentige spirituöse Lösung an, beide mal unter Anwendung von Phenoephtaleïn als Indikator. Bezüglich der Verseifungszahlen wurden unter Benutzung der Restmethode ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten. Nicht so günstig war das Verhältnis zwischen Säure- und Verseifungszahlen. Die Abweichungen waren sehr erhebliche. Auf Grund zahlreicher Versuche gelangten wir zu dem Resultate, dafs bei der Titration der 1prozentigen spirituösen Lösung vor der 10prozentigen mit Wasser verdünnten Lösung ganz entschieden der Vorzug zu geben ist, sofern es darauf ankommt, genaue Bestimmungen der Ester- und Säurezahlen auszuführen. Die im Perubalsam enthaltenen Farbstoffe verhindern, mit Wasser in Berührung, einen exakten Farben-

umschlag des Phenolphtaleins. Es tritt zunächst eine bräunliche, dann braunrote und eine bei gröfserem Phenolphtaleïnzusatz und Überschufs von Ätzkali deutlich erkennbare Rotfärbung auf, eine reine Rosafärbung konnte niemals beobachtet werden. Diese den Eintritt der Endreaktion verdunkelnden Zwischenfärbungen wurden bei Anwendung einer 1prozentigen spirituösen Lösung vermieden.

Aus den Versuchen von Gehe und von uns geht weiter hervor, dafs die Verseifungszahl 240 als niedrigst zulässige Grenze eines echten Perubalsams anzusehen ist. Betreffs der höchst zulässigen Grenze lässt sich aus den Untersuchungen nur ersehen, dafs dieselbe über 300 nicht hinausgeht. Im Übrigen bedarf es hierbei gar keiner Norm, denn sämtliche in Betracht kommende Verfälschungsmittel besitzen, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist, bei weitem niedere Verseifungszahlen, als der Perubalsam selbst. So haben Verseifungszahlen nach:

Name	Schmidt & Erban	Kremel	Dieterich	Williams	Beckurts, Brüche
Colophonium . .	167	157—173	157—176	179	179—193
Benzoe	164,6	156—196	175	148	190
Styrax dep. . . .	191,0 - 205,6	137	200	–	195
Terebinth. venet. .	96,4—102,6	70	78,4	—	85
Ol. Ricini	—	—	—	—	180
Bals. Copaiv. Mar.	—	73—76	86	—	75—100
Bals. Copaiv. Para	—	29,6	53	—	41—87
Gurjunbalsam . .	—	5,8—20	16,8--18,6	—	8,7
Bals. Tolutan. . .	—	154—159	186	—	180
Tereb. commun. .	—	124—128	108	—	110

Zu gleicher Zeit geht aus dieser Tabelle hervor, dafs eine jede zufällige oder in betrügerischer Absicht geschehene Untermischung eines der aufgeführten Mittel die Verseifungzahl des Perubalsams verschiedenartig stark herabdrücken würde. Eine Bestätigung dieser Annahme ergaben die Verseifungszahlen der oben erwähnten Balsamgemische. So zeigte der mit Oleum Ricini versetzte Balsam die Verseifungszahl 213,3, der mit Styrax 224,4, derjenige mit Copaivabalsam 177,5, der mit Tolubalsam 245,9 und endlich der mit Terebinth. venet 228,5.

Verlag von B. F. Voigt in Weimar.

Die
natürlichen und künstlichen
Mineralwässer.

Ein Handbuch enthaltend eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Kapitel der Mineralquellenlehre und Darlegung der Prinzipien der Herstellung künstlicher Mineralwässer,
insbesondere der
Nachbildung nat. Mineralwässer
von
Dr. phil. A. Goldberg,
Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz,
sowie eine gemeinverständliche Darstellung der physiologischen Wirkung der Mineralwässer von
Dr. med. O. Goldberg,
Arzt in Dresden.
Mit 66 Abbildungen.
1892. gr. 8. Geh. 6 Mark.

Vorräthig in allen Buchhandlungen.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz.

Magnesitmehl, auch gebrannt bill., Tripel, Bimsteinmehl, Asbestmehl, roth. Eisenoxyd, Magnesiapuder, (Zahn- u. Silberputz), Putzpulver, offer. ab
Schlesien Brucks Gruben-Comptoir, Berlin SO.

3000 Heilquellen-Analysen.
Von **Dr. Friedrich Raspe.** [5]
Auf 10000 Theile berechnet. Lexikalische Form. In 20 Lieferungen à 1 ℳ. Z. bezieh. durch alle Buchhandlungen.
Wilh. Baensch Verlag in **Dresden.**

Einwickelpapiere,
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- u. Moselweine,
eigenes Wachstum.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert
Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in Edenkoben.

Einband-Decken
zum
Archiv der Pharmacie
für 1891
ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden von dem
Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
BERLIN SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40

Berlin, C.

Fabrik und Lager

von

Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas**, wie alle Neuheiten.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 3/4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die

Abgabe starkwirkender Arzneimittel

mit erläuternden Anmerkungen

Preis 30 Pf.

Arzneimittel

welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich **(Pharmacopoea Germanica, editio III.)** nicht enthalten sind.

Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge

aus dem

Arzneibuch für das Deutsche Reich,

von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch

von **Th. Pusch.**

Preis: je 50 Pfg.

(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen

zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe

Preis 15 Pfg.

Tabelle

enthaltend die

grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.

Preis 25 Pfg.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230, Heft 2.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 12. April 1892.

INHALT.

Seite

H. Beckurts und W. Brüche, Experimentelle Untersuchungen über die Wertbestimmungen der Harze und Balsame . . 81
(Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.)

O. E. Senger, Über Absinthiin, den Bitterstoff der Wermutpflanze (Artemisia absinthium) 94

Th. Pabst, Zur chemischen Kenntnis der Früchte von Capsicum annuum 108
(Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen. Von A. Hilger.)

E. Merck, Zur Kenntnis der Nebenalkaloide der Belladonna . 134
(Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.)

K. Seubert, Über die Gehaltsbestimmung des Ferrum pulveratum. Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich 142

F. A. Flückiger, Schwarzer Phosphor 158

Eingegangene Beiträge.

C. Kubel, Über Basisch-Magnesiumacetat.
F. A. Flückiger, Asche der Kamala.
H. Kiliani, Über Digitalinum verum.
H. Kiliani, Über die Darstellung des Digitogenins.

(Geschlossen den 4. April 1892.)

Anzeigen.

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen.
Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12.—.

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder
Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,
Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

Zieht man in Betracht, dafs ein Balsam mit der Verseifungszahl 252,8 zur Darstellung der Balsamgemische verwandt wurde, so ist ersichtlich, dafs namentlich unter Zuhilfenahme anderer Prüfungsmethoden entschieden werden kann, ob ein verfälschter Balsam vorliegt. Die mit 10% Tolubalsam versetzte Balsamprobe erbringt andererseits aber den Beweis, dafs die Feststellung der Verseifungszahl allein nicht zur Erkennung eines echten, unverfälschten Balsams genügt, sofern man 240 als niedrigst zulässige Grenze gelten läfst.

Weit günstiger für die Beurteilung der Perubalsame gestaltet sich die Feststellung der Jodzahl, worauf noch von keiner Seite hingewiesen ist. Die Jodzahlen allein genügen unter Umständen schon, eine Verfälschung erkennen zu lassen. Die Ausführung der Bestimmung der Jodzahlen ist dieselbe wie bei fetten Ölen. In Arbeit genommen werden 0,3—0,5 g Balsam. Die Einwirkung der Jodlösung auf die Balsamlösung in Chloroform wird auf 24 Stunden ausgedehnt, nach welcher Zeit die Jodzahl constant ist. Bei der Titration des überschüssigen Jods mit Natriumthiosulfat is in sofern Vorsicht geboten, als durch die im Perubalsam enthaltenen Farbstoffe die Erkennung der Endreaktion erschwert wird. Nach einigen Versuchen erhält man die erforderliche Übung, um die Endreaktion scharf erkennen zu können.

Ein Blick auf die von uns erhaltenen Resultate zeigt, dafs bei sämtlichen Balsamen, mit Ausnahme von 12 und 13, welche auf Grund von dieser Prüfungsmethode schon zu beanstanden waren, die Jodzahl sich innerhalb verhältnismäfsig enger Grenzen 38.01 bis 41,59 bewegen. Wenn nun berücksichtigt wird, dafs nach v. Schmitt und Erban*)

Kolophonium	die Jodzahl	115,7
Benzoe	„ „	56,0
Storax	„ „	143,6
Tereb. venet	„ „	143,6

ferner

Oleum Ricini	„ „	84,4
Maracaib. Copaivabalsam	„ „	160,0
Para Copaivabals.	„ „	155,0
Gurjunbalsam	„ „	150,0
Tolubalsam	„ „	165,0

*) l. c.

also bei weitem höhere Jodzahlen besitzen, und dafs demnach jeder mit einem der genannten Mittel verfälschten Balsame eine höhere Jodzahl als ein normaler unverfälschter Balsam aufweisen mufs, so würden die mit dem oben erwähnten Balsamgemischen von uns angestellten Versuche und die dabei erhaltenen Resultate nur einen Beweis davon geben, dafs die Bestimmung der Jodzahl beim Perubalsam nicht nur einen Hinweis auf ev. Verfälschungen, sondern einen direkten Beweis von dem Vorhandensein oder der Abwesenheit eines solchen ergeben.

Es bleibt abzuwarten, wie sich andere Handelssorten gegenüber den von mir gemachten Angaben bezüglich der Jodzahlen stellen. Bestätigen sich unsere Erfahrungen, dann dürfte ein nicht unwesentlicher Fortschritt auf diesem Gebiete zu verzeichnen sein.

Auf Grund der in dem vorstehenden beschriebenen Untersuchungen kann man aus der Bestimmung der Verseifungs- und Jodzahl, so wie des spec. Gewichts, aus dem Verhalten zum Ammoniak und zu Kalkhydrat einen genügend sicheren Schlufs ziehen, ob ein unverfälschter echter oder ein betrügerischen Manipulationen unterworfener Balsam vorliegt. Copaivabalsam und venetianischer Terpentin, Tolubalsam und Benzoe werden die Säurezahl erhöhen, Gurjunbalsam und Ricinusöl werden dieselbe erniedrigen. Die Jodzahl wird durch Kolophonium, Benzoe, Styrax, venet. Terpentin, Ricinusöl, Copaivabalsam, Gurjun- und Tolubalsam erhöht werden.

Balsamum Tolutanum.

Eine Prüfung des Tolubalsams auf Verfälschungen schreibt das deutsche Arzneibuch nicht vor; die vorgeschriebenen Prüfungen des Verhaltens von Tolubalsam zu Wasser und zu Wasser und Aetzkalk sind Identitätsreaktionen zum Nachweis freier Säuren- und Esterverbindungen. Von Verfälschungsmitteln ist hislang nur Kolophonium beobachtet worden. Die unseres Wissens zuerst von Schmidt angegebene Methode gestattet noch nach unseren Versuchen den Nachweis von 5 Proz. Kolophonium im Tolubalsam, besitzt also hinreichende Empfindlichkeit. Zur Ausführung der Prüfung lässt man 0,5 g Balsam mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff unter bisweiligem Umschütteln 30 Minuten stehen, filtriert und verdunstet das Filtrat in der Porzellanschale. Kolophonium giebt sich im Verdunstungsrück-

stande schon durch den Geruch zu erkennen, sowie durch die grüne Färbung, wenn man in die Lösung des Rückstandes einige Tropfen Schwefelsäure einfliefsen lässt. Bei Prüfung von 5 Tolubalsamen unbekannter Provenienz und einer Mischung von Tolubalsam mit 10 Prozent Kolophonium wurden die nachstehenden Resultate erhalten.

Nummer	Handelssorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	Verhalten des Verdampfungsrückstandes der Schwefelkohlenstofflösung zu Eisessig u. H^2SO^4	[1]) Säurezahl	[1]) Esterzahl	[1]) Verseifungszahl	Jodzahl
1	ohne nähere Bezeichnung.	1,091	0,30	normal.	125	60	185	158
2	desgl.	1,10	1,20	desgl.	115	63	178	168
3	desgl.	1,101	0,40	desgl.	130	58	188	165
4	desgl.	1,098	0,90	desgl.	106	71	177	170
5	desgl	1,092	0,25	desgl.	135	55	190	153
16	No.1m.10Proz. Colpohonium.	1,097	0,32	grüne Färbung.	138	53	191	153

Darnach mufs die Verwendbarkeit der Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen, sowie der Jodzahlen bei der Prüfung des Tolabalsams auf Kolophonium auf solche Balsame beschränkt bleiben, welche mehr als 20 Proz. des letzteren enthalten. In diesen lässt sich aber der Gehalt an Kolophonium bequemer und einfacher durch die Schmidt'sche Reaktion nachweisen. Das Verhalten eines Tolubalsams bei dieser Reaktion, ferner spec. Gewicht und Aschenbestimmung müssen daher zur Zeit als die einzigen Hilfsmittel zur Erkennung eines reinen Balsams angesehen werden,

Terebinthina laricina.

Bei Untersuchung von sieben verschiedenen Handelssorten auf specifisches Gewicht, Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahl wurden die in nachstehender Tabelle niedergelegten Resultate erhalten. In wie weit diese bei der Wertbestimmung von Perubalsam und Copaivabalsam, als deren Verfälschungsmittel der

[1]) Kremel fand die Säurezahl 100—127, die Esterzahl 26,7—58,7, die Verseifungszahl 154—160.

venetianische Terpentin beobachtet ist, von Wichtigkeit sind, ist schon in dem Vorstehenden erörtert worden.

No.	Spez. Gewicht bei 15°	Säurezahl [1]	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	1,091	85	—	85	143,6
2	1,121	76	5	81	141,0
3	1,160	81	—	81	149,0
4	1,100	94	3	97	138,0
5	1,180	101	—	101	146
6	1,190	98	—	98	137
7	1,060	93	6	99	145

Styrax.

Es gelangten zur Untersuchung sechs sogenannte rohe Styraxsorten, welche noch keiner reinigenden Manipulation unterworfen gewesen waren. Dieselben gaben die folgenden Daten:

No.	Spez. Gewicht bei 15°	Löslichkeit im gleichen Volum Alkohol in Proz.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	1,116	61	80	113	193	49
2	1,121	72	91	120	211	54
3	1,113	62	68	112	180	60
4	1,113	66	69	153	222	51
5	1,120	71	75	130	205	55
6	1,118	64	93	115	208	50

Es schwankt sonach das spec. Gew. zwischen 1,113 und 1,121 und nimmt mit der Höhe des spec. Gewichts die Löslichkeit in Weingeist zu.

Es scheint sonach, dafs die Höhe des spec. Gewichts durch einen höheren Gehalt an Wasser bedingt wird; es ist dies ein Umstand, welcher durchaus erklärlich erscheint, wenn man bedenkt, dafs das im Styrax enthaltene Wasser stets gröfsere oder geringere Mengen anorganische Salze gelöst enthält. Der Prozentgehalt der in Weingeist löslichen Anteile stimmt recht gut, ebenso wie die gefundenen

[1] Kremel fand die Säure- und Verseifungszahl zu 68—70,3.

Säure-, Ester- und Verseifungszahlen mit den von Dieterich*) gefundenen Werten überein. Nach Dieterich schwankt der Gehalt an in Weingeist löslichen Anteilen zwischen 56 und 75 Proz., die Säurezahl zwischen 59 und 87 Proz., die Esterzahl zwischen 83—163 und die Verseifungszahl zwischen 174—198**).

Durch Bestimmung der Ester-, Verseifungs- und Jodzahl ist es möglich, Verfälschungen des Styrax mit Coniferenharz nachzuweisen, weil letzteres keine oder doch nur minimale Esternengen besitzt, und weit gröfsere Mengen Jod aufzunehmen vermag. Eine genaue Kenntnis der Säure- und Esterzahlen ist auch deshalb von Wichtigkeit, weil durch dieselben die Verfälschung des Perubalsams mit Styrax zu erkennen ist. Allerdings mufs zugestanden werden, dafs der Nachweis einer solchen Verfälschung durch geschickte Operationen des Fälschers unter Benutzung von Perubalsam und Styrax mit möglichst hohen Verseifungszahlen unmöglich gemacht werden kann, jedoch dürften solche glücklichen Kombinationen ebenso selten sein, als es Perubalsam mit zum Ausgleich der Differenz genügend hohen Verseifungszahlen ist.

II. Hartharze.

Benzoe.

Unter den im europäischen Handel vorkommenden Benzoesorten st die Siam-Benzoe die geschätzteste, welche auch allein vom deutschen Arzneibuche zum pharmaceutischen Gebrauche zugelassen ist. Während zur Beurteilung der Güte der Benzoe das Arzneibuch nur ein gutes Aussehen, Löslichkeit in fünf Teilen Weingeist und einige Identitätsreaktionen verlangt, wird man in der Praxis, um sich vor minderwertigen Harzen zu schützen, noch weitere Prüfungen ausführen müssen. Als solche sind die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der in Spiritus unlöslichen Teile, welche zum gröfsten Teile von Pflanzentrümmern herrühren, der Asche und nicht zum Geringsten der Verseifungs- und Jodzahlen neben dem Nachweis ev. vorhandener Zimmtsäure zu bezeichnen.

Die von uns bei Ausführung dieser Prüfungen mit 11 verschiedenen Benzoesorten erhaltenen Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Zur Bestimmung der Säure-, Ester- und

*) Helfenb. Annalen 1888, 44, 1889. 18.
**) In einem Falle betrug sie 249,4.

Verseifungszahlen wurde das Harz im Extraktionsapparate mit Weingeist ausgezogen, die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, hierauf wieder in Weingeist gelöst, und diese Lösung zur Bestimmung der genannten Zahlen verwendet.

Nummer	Handelssorte	Spez. Gew. bei 15°	Aschenbestandteile in Proz.	In Spiritus unlösl. Anteile in Proz.	Nachweis von Zimmtsäure[1])	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	Siam	1,15	0,77	3,0	0	119	52	172	69
2	desgl.	1,153	0,47	5,0	0	148	60	208	68
3	desgl.	1,161	0,05	4,0	0	147	56	203	90
4	desgl.	1,169	0,27	2,1	0	167	39	206	65
5	desgl.	1,171	1,04	3,3	0	154	57	211	68
6	Sumatra	1,151	0,38	7,0	vorhanden	120	65	185	57
7	desgl.	1,140	0,6	6,5	desgl.	97	63	160	58
8	desgl.	1,154	0,15	6,0	0	132	56	188	55
9	desgl.	1,139	0,56	8,0	vorhanden	123	48	171	60
10	desgl.	1,120	0,25	7,0	desgl.	118	52	170	55
11	Palambang	1,131	2,38	9,0	desgl.	97	71	168	—

In sämmtlichen Siam-Benzoesorten konnte Zimmtsäure nicht nachgewiesen werden, wohl aber in allen anderen Benzoesorten mit Ausnahme der mit No. 8 bezeichnete Sumatra-Benzoe, so dafs auch durch unsere Untersuchungen bestätigt wird, dafs das Fehlen der Zimmtsäure charakteristisch für die Siambenzoe ist. In den weitaus meisten Fällen ist hierdurch ein Mittel an die Hand gegeben, z. B. bei der Untersuchung gepulverter Benzoe schnell nachzuweisen, ob ein Siamharz zur Bereitung des Pulvers verwendet wurde, wenn gleich, wie die Untersuchung der Sumatrabenzoe (No. 8 der Tabelle) beweist, das Fehlen der Zimmtsäure kein unbedingt sicherer Beweis für das Vorhandensein von Siambenzoe ist.

Für die Wertbestimmung der Benzoe ist aufserdem der Gehalt des Harzes an in Alkohol unlöslichen Bestandteilen von Wichtigkeit. In dieser Beziehung zeichnen sich die von uns untersuchten Siamharze vorteilhaft von den anderen aus: die Siamharze besafsen

[1]) Zum Nachweis der Zimmtsäure wurde eine Messerspitze des gepulverten Harzes mit etwas Soda und Wasser erhitzt, filtriert und das Filtrat mit Kaliumpermanganat erwärmt.

einen in Prozenten ausgedrückten Minimalgehalt an in Alkohol unlöslichen Bestandteilen von 2,1 — Sumatra 6,0 — und einen Maximalgehalt an denselben von 5,0 — Sumatra 9. Von geringer Bedeutung zur Unterscheidung der Siam- von der Sumatrabenzoe ist die Bestimmung des Aschengehaltes, während aber die Verseifungs- und Jodzahlen gute Gesichtspunkte für eine Unterscheidung der beiden Benzoesorten liefern.

Die von uns mit fünf Siam-Benzoesorten erhaltenen Säure-, Ester- und Verseifungszahlen zeigen gute Uebereinstimmung mit den vonn Kremel*) erhaltenen Werten, weichen aber ab von den Zahlen, welche Dieterich*), sowie Schmitt u. Erban*) erhielten, während die mit Siambenzoe erhaltenen Werte auch mit den von Dieterich gewonnenen Zahlen übereinstimmen.

Siambenzoe.

	Schmidt & Erban	Kremel	Dieterich	Beckurts, Brüche
Säurezahl	135	141	140	147
Verseifungszahl . . .	164	196	175	200
Esterzahl	29	55	35	53
Jodzahl	57	—	—	68

Sumatrabenzoe.

	Kremel	Dieterich	Beckurts, Brüche
Säurezahl	96	112	114
Verseifungszahl	60	51,4	59
Esterzahl	156,9	163,4	173
Jodzahl	—	—	57

Es bedarf daher wohl noch der Ausführung zahlreicher Bestimmungen, unter Benutzung möglichst vieler Handelssorten, um die natürlichen Grenzen, innerhalb welcher diese Werte bei Benzoe schwanken, genau zu normiren.

Kolophonium.

Zur Prüfung des Kolophoniums genügt in der Regel sein äufseres Aussehen. Man zerbröckelt ein grofses Stück und be-

*) l. c.

trachtet die Bruchstücke. Sind dieselben klar, hell gefärbt, zerreiblich, so ist damit die Güte des Kolophoniums erwiesen. Als die beste und beim Einkaufe im Preise am höchsten stehende Sorte gilt das Kolophonium album und nächst diesem das Kolophonium flavum, während Colophonium rubrum und Colophonium fuscum minderwertige Sorten darstellen. Da das Colophonium ein beliebtes Verschnitt- oder besser Verfälschungsmittel einer ganzen Reihe von Balsamen und Harzen, welche höher im Preise als dieses stehen, ist, haben wir auch von den acht uns zur Verfügung stehenden Handelssorten auch die Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen bestimmt, dagegen, weil sämtliche acht Sorten in Weingeist, Essigsäure und Natronlauge löslich waren, von einer Aschenbestimmung abgesehen.

No.	Handelssorte	Spez. Gewicht bei 15°	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl
1	rubrum	1,08	183	0	183	120
2	desgl.	1,068	173	12	185	118
3	desgl.	1,072	179	0	179	114
4	desgl.	1,071	186	7	193	121
5	album	1,068	180	0	180	119
6	rubrum	1,070	180	12	192	115
7	flavum	1,067	185	0	185	109
8	fuscum	1,081	181	0	181	113

E. Dieterich[1]) fand die Säurezahl von 151—176, Kremel 169 bis 173, Schmitt und Erban[1]) nur zu 146, die Verseifungszahl zu 168; nach unseren Untersuchungen beträgt die Verseifungszahl 180 und steigt bisweilen auf 200. Die Mitteilung, dafs die freie Säure in den gereinigten Mustern zunehme[2]), konnten wir ebenso wie Dieterich[3]) nicht bestätigen. Die Jodzahl liegt nach unseren Untersuchungen zwischen 110—120; Schmitt und Erban (l. c.) fanden dieselbe zu 114—116.

[1]) l. c.
[2]) Pharm. Centralh. 1889, 153.
[3]) Heefenb. Annalen 1889, 18.

Resina Jalapae.

Die häufig beobachteten Verfälschungen des Jalapenharzes sind auf den hohen Preis desselben zurückzuführen. Als Verfälschungsmittel sind bisher beobachtet worden: Aloe, Guajakharz, Myrrhe, Tolubalsam, Schellack, mineralische Substanzen, das Harz aus den Jalapenstengeln etc.

Vom deutschen Arzneibuche wird verlangt, dafs das nach der angegebenen Vorschrift dargestellte Jalapenharz in Weingeist leicht und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, dafs es ferner mit 5 Teilen Ätzammon in einem verschlossenen Gefäfse erwärmt, eine Lösung gebe, die beim Erkalten nicht gallertartig (Colophonium) erstarrt und beim Eindampfen einen bis auf geringe Harzmengen in Wasser löslichen Rückstand hinterläfst. Beim Übersättigen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure soll nun eine schwache Trübung eintreten. Das spezifische Gewicht des Harzes wird von Hager zu 1,146—1,150 angegeben. Mit den vom deutschen Arzneibuche angegebenen Methoden dürfte die Reinheit des Jalapenharzes nicht in allen Fällen zu konstatieren sein. Es wurden deshalb die uns vorliegenden sieben Handelssorten auch nach dem von Hager angegebenen Verfahren, welches auf der Bestimmung der Löslichkeit in weingeistfreiem Chloroform, des Verhaltens des mittelst Chloroform extrahierten Harzes zu kalter und kochender Natriumcarbonatlösung beruht, geprüft, und aufserdem noch die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen derselben bestimmt.

Nummer	Spez. Gew. bei 15°	Verhalten zu NH_3 und des Verdampfungsrückstandes zu H^2O	Verhalten der ammoniakalischen Lösung zu Essigsäure	Verhalten zu CS^2	Löslich in alkoholfreiem Chloroform in Proz.	Die mit dem in $CHCl^3$ unlöslichen Anteile geschüttelte Natroncarbonatlösung war	Die mit dem in $CHCl^3$ unlöslichen Anteile gekochte Natroncarbonatlösung war	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	1,143	normal	schwache Trübung	Der Schwefelkohlenstoff färbte sich gelblich	3,5	farblos	sehr schwach gelblich	15	110	125
2	1,147	nur teilweise in NH_3 löslich	desgl.		6,3	desgl.	farblos	13	121	134
3	1,150	desgl.	normal		5,0	desgl.	gelblich	18	111	129
4	1,151	desgl.	desgl.		4,1	desgl.	desgl.	27	109	136
5	1,149	desgl.	Trübung		5,0	desgl.	desgl.	11	118	129
6	1,149	desgl.	normal		3,9	desgl.	farblos	20	113	133
7	1,146	desgl.	desgl.		4,3	desgl.	desgl.	14	126	140

Die Untersuchungsresultate beweisen durch die mehr oder weniger starke Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs, dafs das Ver-

halten des Jalapenharzes zu diesem kein indifferentes ist. In Atzammon waren die Harze meist nur unvollkommen löslich. Gegenüber den Hager'schen Prüfungsmethoden zeigten sämtliche Harze ein normales Verhalten. Es soll nämlich der in weingeistfreiem Chloroform lösliche Anteil höchstens 6 Proz. betragen, und der sowohl mit kalter, wie mit heifser Natriumcarbonatlösung aus dem in Chloroform unlöslichen Anteilen bereitete Auszug ungefärbt oder doch fast ungefärbt bleiben; gelbe, gelbgrüne oder violette Färbung würde Aloe, Schellack, Guajakharz, Gummigutti, Kolophon, Koloquintenharz anzeigen.

Sehr charakteristisch sind die übereinstimmend mit Kremel gefundenen Säure-, Ester- und Verseifungszahlen für das Jalapenharz, so dafs man durch Ermittelung dieser wohl die meisten fremden Harze wird erkennen können. Im Verein mit der Bestimmung des spezifischen Gewichts und der Löslichkeit in Alkohol dürfte daher die Bestimmung der obigen Zahlen zur Wertbestimmung des Jalapenharzes hinreichende Anhaltspunkte gewähren.

III. Gummiharze.

Zur Bestimmung der Säure-, Ester- und Verseifungszahlen wurde je 1 g der Gummiharze mit Glaspulver gemischt und in einem kontinuirlich wirkenden Extraktionsapparate mit Weingeist ausgezogen, die alkoholische Harzlösung zur Trockne verdampft, bei 100° getrocknet und gewogen, so gleichzeitig der Harzgehalt bestimmt und dann in 50 ccm Weingeist wieder gelöst. Je 25 ccm, entsprechend 0,5 g Gummiharz, wurden zur Bestimmung von Säure-, Ester- und Verseifungszahl benutzt. Von der Bestimmung der Jodzahl wurde bei den Gummiharzen wegen besonderer sich dabei ergebender Schwierigkeiten abgesehen. Wir werden darauf bei Gelegenheit zurückkommen.

Asa foetida.

Nach dem Arzneibuche soll zum pharmaceutischen Gebrauche zulässige Asa foetida über 50 Proz. an siedendem Alkohol abgeben und nicht über 6 Proz. Asche beim Einäschern hinterlassen. Während eine Verfälschung der Asa foetida in granis schon äufserlich leicht zu erkennen ist und deshalb auch wohl kaum vorkommt, sind bei Asa foetida in massis häufig Verfälschungen beobachtet worden. Die mit oder ohne Absicht untergemischten Beschwerungsmittel

anorganischer Natur sind durch Ermittelung des beim Einäschern hinterbleibenden Rückstandes leicht zu erkennen, dagegen dürfte eine Verfälschung mit Terpentin durch die von dem Arzneibuche geforderten Prüfungen, ebenso wie durch den Geruch, selbst nicht bei mäfsigem Erwärmen des Abdampfrückstandes vom alkoholischen Harzauszuge nicht nachweisbar sein. Die bei Untersuchung fünf verschiedener Handelssorten erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

No.	Handelssorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	In Weingeist löslich in Proz.	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl
1	in massis	1,73	12	36	40	181	141
2	depurat.	1,29	3,1	43	29	209	180
3	desgl.	1,280	2,9	50	31	224	183
4	in massis	1,293	5,0	58	43	205	162
5	in granis	1,316	5,8	44	27	206	179

Danach schwanken die in Weingeist löslichen Anteile zwischen 36 und 58 Proz. und wird der Forderung des Arzneibuches, wonach die Droge an siedendem Alkohol über die Hälfte ihres Gewichts an löslichen Bestandteilen abgeben soll, nur in einem Falle genügt. Die Gegenwart von Terpentin wird man mit Sicherheit stets aus den bei Bestimmung der Säurezahl erhaltenen Werten, welche übereinstimmend mit Kremel von uns ermittelt wurden, erkennen können.

Euphorbium.

Drei vorliegende Muster ohne nähere Bezeichnung gaben bei Bestimmung des Aschengehaltes, der Säure-, Ester- und Verseifungszahl die folgenden Werte, welche bei der geringen Zahl der zur Untersuchung gelangten Handelssorten zur Aufstellung von Normen unserer Ansicht nach noch nicht genügen.

No.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Aschenbestandteile in Proz.
1	18	63	81	2
2	25	68	83	1,8
3	21	49	70	1,3

Galbanum.

Aufser zwei Identitätsprüfungen führt das Arzneibuch auch bei Galbanum keine Reinheitsprüfungen an und beschränkt sich nur auf die Angabe, dafs beigemengte Pflanzenreste zu beseitigen sind. Von den uns vorliegenden Galbanum-Handelssorten wurde das spezifische Gewicht, der Aschengehalt, die in Weingeist löslichen Anteile, Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt.

No.	Handelssorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	In Weingeist löslich in Proz.	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	depurat.	1,110	4	63	22	82	110
2	desgl.	1,130	8,7	56	19	91	110
3	desgl.	1,109	4,1	58	40	69	109
4	desgl.	1,133	8,4	54	19	63	82
5	in granis	1,121	4,9	60	25	90	115

Der Gehalt an Asche zeigte einen direkten Zusammenhang mit dem spezifischen Gewichte, so dafs Galbanum mit dem höchsten spezifischen Gewichte auch den höchsten Aschengehalt aufwies. Die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen sind für Galbanum so charakteristisch, dafs man aus diesen nicht nur eine eventuell vorliegende Verfälschung, sondern in vielen Fällen auch das betreffende Verfälschungsmittel zu erkennen vermag.

Gutti.

Gutti kommt mit Reismehl, Sand und Rindenpulver verfälscht vor, welche bei der Behandlung mit Ammoniak ungelöst bleiben und im Rückstande leicht zu erkennen sind. Die Untersuchung von vier verschiedenen Handelssorten auf Aschengehalt, Verhalten zu Ätzammon, Säure-, Ester- und Verseifungszahl ergab die folgenden Resultate:

No.	Asche in Proz.	Verhalten zu NH^3	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	0,49	vollk. löslich	79	61	140
2	0,63	sehr geringer Rückstand	81	50	131
3	0,58	vollk. löslich	69	43	112
4	0,71	desgl.	71	44	115

Ammoniacum.

Von Verfälschungen kommen minderwertige harzige Körper, mineralische Bestandteile und Stärke in Betracht, und zwar diese vorwiegend bei Ammoniacum in massis, weniger bei Ammoniacum in granis. Verfälschungen mit Galbanum, welche in der Litteratur beschrieben und von dem Arzeibuche berücksichtigt werden, dürfte bei dem höheren Preise desselben ausgeschlossen sein. Das von dem Arzneibuche geforderte Verhalten zu Salzsäure, das Verhalten zu Weingeist, die Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Aschengehaltes werden in der Regel neben guter äufserer Beschaffenheit des Harzes zu dessen Wertschätzung genügen. Aufserdem wurde von den zur Untersuchung gelangenden sechs Handelssorten noch Säure-, Ester- und Verseifungszahl bestimmt.

Nummer	Handelssorte	Spez. Gew. bei 15°	Asche in Proz.	In Weingeist löslich in Proz.	Verhalten zu Salzsäure	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl
1	depurat.	1,214	4,47	59	normal	69	37	106
2	desgl.	1,198	3,20	63	desgl.	75	22	97
3	desgl.	1,190	0,79	68	desgl.	80	19	99
4	desgl.	1,200	3,97	61	desgl.	76	38	114
5	in granis	1,200	3,84	56	desgl.	70	35	105
6	dep. Diet.	1,197	0,90	62	desgl.	64	46	110

Die Ergebnisse der in dem Vorstehenden geschilderten Untersuchungen lassen sich im wesentlichen dahin zusammenfassen, dafs, zum Teil in Übereinstimmung mit den Arbeiten anderer Autoren, für eine Anzahl gebräuchlicher Harzdrogen die Bestimmung der Säure-, Ester-, Verseifungs- und Jodzahlen nicht nur für die Beurteilung der Reinheit der Drogen wertvolle Anhaltepunkte abgiebt, sondern die erhaltenen Zahlen auch in vielen Fällen bestimmte Hinweise auf die Art einer stattgehabten Verfälschung gestatten, wenn auch für manche Drogen dieser Kategorie Normativzahlen noch nicht aufgestellt werden konnten. Es liegt in der Natur der Sache, dafs solche nur auf Grund exakter Untersuchungen an möglichst zahlreichen Drogen verschiedener Provenienz gewonnen werden können. Jedenfalls erscheint die Verwertung der Bestimmung der Ester-, Säure-, Verseifungs- und Jodzahl zur Wertbestimmung der Balsame, Harze und Gummiharze eine aussichtsreiche zu werden.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Von A. Hilger.

---

3) Über Absinthiin, den Bitterstoff der Wermutpflanze (Artemisia absinthium).

Von Oscar Senger.

(Eingegangen den 20. Januar 1892.)

Die bekannte Wermut- oder Absinthpflanze, Artemisia absinthium (L), welche zur Familie der Compositae gehört, die in fast ganz Europa, namentlich in Gebirgsgegenden wild wachsend, sowie auch angebaut in Gärten vorkommt, ist in allen ihren weichen Teilen von stark bitterem Geschmack. In frühester Zeit bereits als Gesundheit bringend geschätzt, wird berichtet, dafs das ἀψίνθιον schon durch die Ärzte Hippokrates und Dioskorides als Arzneimittel in Anwendung kam. Zur Zeit sind die Blätter und Blüthen, resp. pharmaceutische Präparate davon, in den meisten Ländern Europas officinell und sowohl intern, vornehmlich als Stomachicum, wie extern zu Fomentationen, Clysmen etc. in therapeutischem Gebrauch.

Die Pflanze enthält zwei spezifische Bestandteile, ein ätherisches Öl von grüner Farbe, dem nach neueren Untersuchungen, die bei dem in Frankreich üblichen Absinthgenufs häufig auftretenden toxischen Wirkungen zugeschrieben werden, und welches in chemischer Beziehung im allgemeinen gleich anderen sogenannten Terpenen als hydriertes Benzol-Kohlenwasserstoffderivat zu betrachten ist; ferner einen Bitterstoff, Absinthiin genannt, das tonische Prinzip im therapeutischen Sinne, von bisher nicht genau festgestelltem chemischem Charakter.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger unternahm ich es, die chemische Natur dieses Bitterstoffes aufzuklären, über seine Reindarstellung, Eigenschaften und Beziehungen zu arbeiten, insbesondere eine möglichst einfache zweckentsprechende Methode zu ermitteln, nach welcher der Bitterstoff so rein zu erhalten wäre, wie derselbe den natürlichen Bestandteil der Pflanze bildet.

Es haben sich früher mit der Abscheidung und Charakteristik des Absinthiins beschäftigt: Leonardi, Caventou, Mein, Righini, Luck und Kromayer.

Leonardi[1]) behandelte wässeriges Wermutextract mit Alkohol von 36° B. bis dieser sich nicht mehr färbte, zog den Alkohol ab, vermischte das Übriggebliebene mit Wasser, wodurch sich ein harziger Niederschlag absonderte, welcher mit warmem Wasser ausgewaschen wurde, bis dieses geschmacklos ablief.

Die wässerige Lösung versetzte er so lange mit saurer schwefelsaurer Alaunerde bis der entstehende Niederschlag sich gelb färbte. Das Filtrat zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, lieferte beim Verdunsten desselben ein sehr bitteres, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol lösliches Extrakt. Durch die mannigfaltigsten Versuche gelang es ihm nicht hieraus weder ein Alkaloid zu erhalten, noch den Bitterstoff völlig zu isolieren.

Caventou[2]) fand, dafs ein wässeriger Wermutauszug durch essigsaures Blei unter Bildung eines starken Niederschlages gänzlich entfärbt wurde und das Filtrat die Bitterkeit behielt; auch dafs der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt ein nichtbitteres Produkt abschied. Das durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreite Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand mit Äther-Alkohol ausgezogen; er erhielt hieraus eine braune, brüchige und sehr bittere Substanz, welche er für das bittere Prinzip hielt.

Mein[3]) konzentrierte die durch viermaliges Ausziehen eines Quantums Wermutkrautes erhaltenen wässerigen Auszüge im Wasserbade zur Extractdicke, zog mit Weingeist aus, vermischte den Auszug mit Wasser, trennte das ausgeschiedene Harz, dampfte das Filtrat ein, löste wieder in Alkohol, vermischte die Lösung mit Äther, verdunstete und nahm den Rückstand mit wenig Wasser auf, wobei das Absinthiin hinterblieb. Zur weiteren Reinigung löste er dasselbe in der vierfachen Menge Weingeist, versetzte mit Wasser, trennte das gefällte Harz und wiederholte diese Operation bis die vom Alkohol befreite Flüssigkeit mit Eisenchlorid sich nicht mehr grün färbte, sondern nur bräunlich gelb. Das so erhaltene Absinthiin war von brauner Farbe und spröder harziger Beschaffenheit. Gegen Lakmus reagierte es sauer. Mein machte ferner Versuche das Absinthiin krystallisiert zu erhalten. Zu dem Zweck löste er dasselbe in Weingeist von 80 Proz., gofs die Lösung in Weingeist von 30 Proz., filtrierte nach 24 Stunden vom entstandenen Niederschlage ab, fällte das Filtrat mit Bleiessig, fügte Wasser hinzu, dampfte auf dem Wasserbade ein bis zur Entfernung des Weingeistes, filtrierte nach dem Erkalten, befreite das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei und liefs bei 50° R. langsam verdunsten. Er erhielt

[1]) Brandes Archiv, Bd. 28, p. 211.
[2]) Brandes Archiv, Bd. 29, p. 167.
[3]) Annal. Chem. Pharm. 8, p. 61.

eine sehr geringe Menge undeutlich erkennbarer Krystalle. Mein nahm ferner wahr, dafs eine Lösung des Absinthiins durch Galläpfelaufgufs gefällt wird.

Righini[4]) dampfte den wässerigen Auszug des Wermutkrautes mit Kohle ein und entzog dieser den Bitterstoff durch Auskochen mit Weingeist: mit dem dann schliefslich erhaltenen Absinthiin untersuchte derselbe auch die Wirkung auf den tierischen Organismus, wobei er zu dem Resultat gelangte, dafs diesem Bitterstoff keineswegs toxische Eigenschaften zukämen, derselbe vielmehr als ein tonisches Amarum anzusehen wäre.

Luck[5]) zog das Wermutkraut mit 80 Proz. Weingeist aus, konzentrierte bis zur Syrupkonsistenz, brachte den Rückstand in eine verschliefsbare Flasche und schüttelte stark mit Äther. Nach der Abscheidung des gelbbraun gefärbten Äthers wurde das Ausschütteln so oft wiederholt, bis der verwendete Äther nicht mehr bitter schmeckte. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt er ein schwarzbraunes sauer reagierendes Harz neben Bitterstoff. Durch behandeln mit Wasser, versetzt mit einigen Tropfen flüssigen Ammoniaks, entfernte er das dunkle Harz vom zurückbleibenden Absinthiin: er beobachtete dabei, dafs ein Ammoniaküberschufs auch das Absinthiin löste und daher zu vermeiden war. Das mit Ammoniak behandelte Absinthiin wurde nun mit verdünnter Salzsäure digeriert, mit Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst und so lange Bleiacetatlösung hinzugesetzt, als noch eine Trübung erfolgte, worauf vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschufs befreit wurde. Durch Verdunstenlassen der filtrierten weingeistigen Lösung hinterblieb das Absinthiin in gelben harzigen Tropfen von saurer Reaktion. Er trocknete im luftleeren Raume über Schwefelsäure und stellte nach den Resultaten seiner Elementaranalyse für das Absinthiin die Formel $C_{16}H_{10}O_4 + HO$ auf

Kromayer[6]) unternahm zur Isolierung des Absinthiins die folgenden drei Versuche:

a) 5 Pfund Wermutkraut wurden zweimal mit heifsem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbade konzentriert und mit frisch geglühter Tierkohle behandelt. Nach gehörigem Auswaschen der Kohle mit kaltem Wasser wurde mit Alkohol ausgekocht. Der braun gefärbte und höchst bitter schmeckende Alkohol-Auszug hinterliefs nach Abdestillieren des Weingeistes eine braune balsamharzige Masse von intensiv bitterem Geschmack. Diese wurde dann mit kaltem Wasser gewaschen, in Weingeist gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser gemischt und mit basischem

[4]) Journ. chim.-méd. Vol. 19, p. 383.
[5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, p. 87.
[6]) Archiv d. Pharm. II R. 108, p. 129.

Bleiacetat gefällt. Das vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreite Filtrat schied beim Verdunsten bräunlichgelbe balsamartige Tropfen aus, die später zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrten. Diese unterwarf Kromayer einer weiteren Reinigung, indem er mit Alkohol löste, bis zur beginnenden Trübung Wasser und darnach reine Gerbsäurelösung (Tanninlösung) zusetzte. Der entstandene Niederschlag von gerbsaurem Absinthiin wurde wiederholt mit kaltem Wasser und kaltem schwachen Weingeist gewaschen, darauf in starkem Weingeist gelöst, die Lösung mit reinem geschlämmten Bleioxyd vermischt und nach Zusatz von etwas Wasser im Wasserbade eingedunstet. Der trockne Rückstand mit Weingeist ausgekocht, ergab ein farbloses Filtrat, welches frei von Blei und Gerbsäure war; dieses der Verdunstung überlassen, lieferte das Absinthiin als gelbliche, getrocknet pulverige Masse.

b) Ein gleiches Quantum trocknen Wermutkrautes, wie beim ersten Versuch wurde mit heifsem Wasser ausgezogen, der etwas konzentrierte Auszug sofort mit einem ebenfalls konzentrierten Galläpfelaufgufs gefällt, der reichlich entstandene Niederschlag auf Leinen gesammelt, mit Wasser gewaschen, noch feucht mit fein geschlämmtem Bleioxyd gemengt und im Wasserbade eingetrocknet. Durch Auskochen der nun trocknen Masse mit Alkohol, erhielt er aus diesem eine braune Substanz, welche er wiederum in Alkohol löste und mit Tierkohle behandelte. Aus der heifs filtrierten Lösung erhielt er nach Entfernung des Alkohols das Absinthiin wie früher als bräunlich ölige Tropfen, welche sich beim Trocknen in eine körnig krystallinische spröde Masse verwandelten. Zu Pulver zerrieben und in Äther gelöst, erhielt er aus der filtrierten ätherischen Lösung ein schwach gelb gefärbtes Präparat, welches zu weifsem Pulver zerrieben werden konnte und das Kromayer als reines Absinthiin betrachtet.

c) Beim dritten Versuch wurden 8 Pfund frisches Wermutkraut zerquetscht, der ausgepreſste Saft mit wenig Weingeist versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt: eine hierdurch sich abscheidende Substanz entfernt und die klare braun gefärbte Flüssigkeit mit Galläpfelaufgufs gefällt. Der noch feuchte mit Wasser gewaschene Niederschlag sodann mit feingeschlämmtem Bleioxyd auf dem Wasserbade eingetrocknet, zerrieben, mit Alkohol ausgekocht, von der filtrierten Abkochung der Alkohol abdestilliert und der syrupartige Rückstand mit Wasser verdünnt. Diese Flüssigkeit wurde mit basischem Bleiacetat gefällt, vom entstandenen gelbgrünen Niederschlag abfiltriert und das gelblich gefärbte Filtrat durch

Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Die heifs vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit war farblos und schied beim Verdunsten öliges Absinthiin aus, welches später erstarrte und mit dem aus trocknem Kraut hergestellten in seinen Eigenschaften übereinstimmte. Kromayer berechnet nach seinen bei der Elementaranalyse erhaltenen Resultaten für das Absinthiin die Formel $C_{10}H_{28}Os + HO$.

Er untersuchte ferner das von ihm hergestellte gerbsaure Absinthiin.

Die Eigenschaften und das chemische Verhalten des reinen Absinthiins beschreibt Kromayer ausführlich und sei davon nur das Folgende als besonders charakteristisch erwähnt:

Das Absinthiin bleibt beim Verdunsten aus ätherischer Lösung als durchsichtige, beinahe farblose Masse zurück, welche nach dem Austrocknen sich zu einem farblosen, luftbeständigen Pulver zerreiben läfst; es ist absolut neutral und schmeckt intensiv bitter. In kaltem Wasser beinahe unlöslich, wird es von heifsem in geringer Menge gelöst; Alkohol und Äther lösen es leicht. Zwischen 120 und 125° schmilzt das Absinthiin; mit Natronkalk geglüht entwickelt es kein Ammoniak. Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure scheidet es ein braunes Harz ab, während die Flüssigkeit alkalische Kupferoxydlösung nicht reduziert. Zucker also nicht gebildet wird. Von Metallsalzen wird es nicht gefällt; ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert; Kromayer glaubt hiernach, dafs das Absinthiin ein aldehydartiger Körper, jedoch kein Glycosid sei.

Wie man aus den früheren Arbeiten ersieht, ist der Bitterstoff in Wasser sowohl, wie auch in Alkohol und Äther löslich; die angeführten Methoden verwenden als Ausgangsmaterial ausschliefslich wässerige und alkoholische Extrakte, wogegen ein ätherisches Extrakt bisher zur Gewinnung des Absinthiins nicht benutzt worden ist. Ich betrachtete es daher zunächst als meine Aufgabe, den Bitterstoff sowohl aus wässerigem, als auch aus alkoholischem und schliefslich aus ätherischem Extrakte zu isolieren, um aus einer vergleichenden Prüfung der Resultate die beste Darstellungsmethode zu erzielen.

Die Ausführung der von mir befolgten Methoden zur Isolierung des Absinthiins war folgende:

I. Der wässerige Auszug.

300 g des fein zerschnittenen Wermutkrautes wurden zunächst mit kaltem Wasser maceriert, dann mehrere Male mit Wasser infundiert, abgepreſst und die vereinigten Auszüge nach dem Absetzenlassen

coliert; darauf mit gereinigtem groben Sand auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und die Masse in einem Apparat nach Art des Soxhlet'schen mit heifsem Äther extrahiert. Von der dunkel gefärbten ätherischen Lösung hinterblieb nach dem Entfernen des Äthers eine braune, harzartige Masse von stark bitterem Geschmack.

Dieses Absinthiin, welches durch die vorhergegangene Prozedur des Eintrocknens jedenfalls durch Oxydation stark gelitten haben mufste, was durch die folgenden Versuche Bestätigung fand, wurde als zur weiteren Reinigung für nicht geeignet gehalten und deshalb zu anderen Versuchen geschritten.

II. Der alkoholische Auszug.

1 kg fein zerschnittenes Wermutkraut wurde zweimal mit der nötigen Menge Alkohol ausgekocht, nach dem Auspressen filtriert, die vom reichlich gelösten Chlorophyll dunkelgrün gefärbten Filtrate vereinigt und durch Abdestillieren des Alkohols konzentriert.

Zur Entfernung der aufserdem in Lösung befindlichen Harz-Fett-Gerbstoffe wurde dieses Extrakt in verschiedenen Teilen nach folgenden Versuchen verarbeitet:

a) Ein Teil davon wurde mit gereinigter frisch geglühter Tierkohle auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, sodann im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert. Die fast farblose ätherische Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten des Äthers eine dicke, zähe Substanz von farblosem Aussehen und verhältnismäfsig wenig bitterem Geschmack; es war augenscheinlich durch das vorhergegangene Eintrocknen, wobei der in Lösung befindliche Bitterstoff längere Zeit in Verbindung mit Kohle in der Wärme oxydierenden Einflüssen ausgesetzt gewesen, eine weitgehende Zersetzung eingetreten. Ein besseres Resultat ergaben die nächsten Versuche.

b) Eine andere Portion des konzentrierten alkoholischen Extraktes wurde während 2 Stunden auf dem Wasserbade mit feingeschlämmtem Bleioxyd unter Zusatz von grobkörnigem, ausgewaschenem Sand digeriert; hierdurch war jedoch nur eine sehr unvollkommene Fällung resp. Reinigung erzielt worden, weshalb abfiltriert und die Reinigung mit alkoholischer Bleiacetatlösung gewählt wurde. Nachdem das Filtrat

durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit und auf ein geringes Volumen konzentriert war, hinterblieb aus der mit Äther aufgenommenen und filtrierten Lösung ein wenig braun gefärbtes, harzartiges Absinthiin von stark bitterem Geschmack.

c) Zu sehr guten Resultaten führte die Fällung mit basischem Bleiacetat oder besser noch mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in dem heifsen konzentrierten alkoholischen Auszuge. Das überschüssige Blei wurde wie früher mit Schwefelwasserstoff entfernt und das dann konzentrierte, eben noch flüssige Filtrat mit Äther aufgenommen. Nach dem vorsichtigen Verdunsten dieser nur sehr wenig gefärbten ätherischen Lösung hinterblieb das Absinthiin als gelbe, glasige Masse von intensiver Bitterkeit; dasselbe wurde im Exsiccator über Schwefelsäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre aufbewahrt, um zu Vorproben bezüglich seines chemischen Verhaltens und zu Vergleichen bezüglich seiner Identität mit dem aus ätherischem Extrakt gewonnenen Absinthiin zur Verwendung zu kommen.

III. Der ätherische Auszug.

In einem gröfseren Extraktionsapparat wurden etwa 4 kg fein geschnittenes Wermutkraut mit der nötigen Menge siedenden Äthers bis zur vollständigen Entbitterung extrahiert; die gesammelten Auszüge durch Abdestillieren bis zur dünnen Syrupconsistenz konzentriert und von den nach einiger Zeit sich abscheidenden fett- und harzartigen Körpern die darüberstehende klare Lösung durch Decantieren getrennt. Aus diesem also hergestellten ätherischen Extrakt war es möglich, den Bitterstoff auf eine Weise zu gewinnen, welche denselben vor der Einwirkung von Regentien insofern bewahrte, als nur ganz wenige und zwar völlig indifferente Stoffe die Abscheidung vermittelten. Zu dem Zweck wurde die immerhin nicht unbedeutende Löslichkeit des Wermutbitters in kaltem Wasser benutzt. Diese mufste um so gröfser ausfallen, je feiner verteilt dieser Stoff mit dem Lösungsmittel in Berührung kam, in diesem Falle in ätherischer Lösung. Hierzu diente ein gröfserer geräumiger Scheidetrichter, in welchem ein Quantum des Extraktes mit der gröfstmöglichen Menge Wasser tüchtig durchgeschüttelt und dieses mit immer neuen Mengen Wasser so oft wiederholt wurde, bis der gröfste Teil des Bitter-

stoffes entzogen war. Die vereinigten wässerigen Ausschüttelungen wurden mit etwas frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Aluminiumhydroxyd vermischt und sofort filtriert. Nach Entfernung des mitgelösten Äthers mufs das wasserklare Filtrat als eine rein wässerige Lösung von Absinthiin betrachtet werden; von vollkommen neutraler Beschaffenheit entstand weder mit Eisenchlorid noch mit neutralem oder basischem Bleiacetat eine Trübung; ebensowenig reagirte Silbernitrat; hieraus geht zugleich hervor, dafs das Absinthiin selbst gegen Metallsalze nicht reaktionsfähig ist. Die Gewinnung aus der wässerigen Lösung konnte auf drei verschiedenen Wegen erzielt werden: entweder direkt im Vakuum-Apparat, oder durch Sättigen eines Quantums reiner gekörnter Tierkohle mit der Lösung und nachherigem Entziehen des absorbierten Bitterstoffes aus der Kohle mittelst Alkohol, oder durch Wiederausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, was insofern geeignet erschien, als die Lösung bereits mit Äther gesättigt war und dieser immer wieder durch Abdestillieren zurückerhalten werden konnte.

Es ist einleuchtend, dafs nach der letzteren Art unbedingt ein vollkommen reines Absinthiin zu erhalten ist, da hiernach dasselbe nur mit den beiden ganz indifferenten Stoffen Äther und Wasser kurze Zeit in Berührung kommt, abgesehen von der geringen Menge indifferenten Aluminiumhydroxyds, dessen Anwendung jedoch nicht unumgänglich notwendig ist, da ein blofses Filtrieren der wässerigen Ausschüttelung bei nötiger Sorgfalt im Arbeiten event. allein genügt.

Zur Entscheidung der Frage, welche der drei Arten der Abscheidung die zweckmäfsigste wäre und die besten Resultate liefere, wurde eine gröfsere Menge ätherisches Extrakt in Arbeit genommen. Die Herstellung eines solchen aus ca. 20 kg Wermutkraut neuester Ernte war von der Firma E. Merck in Darmstadt freundlichst ausgeführt worden.

Die Ausschüttelung wurde in mehreren geräumigen Scheidetrichtern nach und nach unternommen und sobald etwa 10 bis 15 Liter gesammelt waren, hieraus das Absinthiin abgeschieden. Die direkte Gewinnung aus dem Vakuum-Apparat erwies sich in der Folge als nicht sehr geeignet zur Ausscheidung eines farblosen, nicht oxidierten Bitterstoffes, da hierbei die längere Einwirkung der, wenn auch verdünnten Luft in Verbindung mit der Wärme ungünstig wirkte. Ebenso erwies es sich durch

verschiedentlich angestellte Versuche, dafs die Methode der Absorbierung durch gekörnte Tierkohle und darauffolgender Entziehung des Bitterstoffes mittelst heifsen Alkohols, beim Absinthiin wenigstens, nicht zu empfehlen ist, da auf diese Weise niemals gleichmäfsige Produkte erzielt werden konnten. Die verhältnismäfsig grofsen Volumina wässeriger Lösung machten diese Methode sehr unbequem; deshalb wurde u. a. der Versuch gemacht, ein gröfseres Quantum grobkörniger Tierkohle, welche durch Auskochen mit Salzsäure, Auswaschen und Glühen zu diesem Zweck noch besonders gereinigt wurde, durch wiederholtes Kochen mit immer neuen Mengen wässeriger Ausschüttelung vollständig mit dem Bitterstoff zu sättigen; nachdem die nichts mehr aufnehmende Kohle dann schnell zwischen Fliefspapier getrocknet und darauf mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, hinterblieb jedoch in der Regel ein vom eigentlichen Absinthiin ganz verschiedenes Präparat, nämlich eine farblose, dicke und zähe Masse von nicht sehr intensiver Bitterkeit, ähnlich wie solche bereits früher bei dem Versuch der Gewinnung aus dem mit Kohle eingetrockneten alkoholischen Extrakt erhalten wurde. Sonach blieb, um ein tadelloses Präparat zu erhalten, nur die Methode übrig, der wässerigen Lösung durch Wiederausschütteln mit Äther das Absinthiin zu entziehen, und wurde daher die ganze Menge des vorhandenen Extraktes demgemäfs verarbeitet.

Das auf diese Weise hergestellte Absinthiin, über Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmospähre getrocknet, ist eine glasige, spröde, amorphe Substanz, von schwach gelblichem Aussehen; nach dem Austrocknen ist es dem oxydierenden Einflufs der atmosphärischen Luft weniger zugänglich; zerrieben bildet es ein weifses Pulver von geringem spezifischem Gewicht, welches bei 65° C. zu einer dunkelgelben Masse schmilzt; beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es schliefslich unter Ausstofsen aromatischer Dämpfe vollständig. In siedendem Wasser ist das Absinthiin weniger löslich als in kaltem, indem es sich in ersterem zu einem unlöslichen dunkelbraunen Körper zusammenballt.

Das Absinthiin ist stickstofffrei und nicht krystallisationsfähig, wie die unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Versuche bewiesen.

Die Reagentien zum Nachweis der Alkaloide waren bei den wässerigen Lösungen des Absinthiins ohne jede Wirkung.

Die Elementaranalyse, von dem über Schwefelsäure getrockneten Präparat unternommen, gab folgende prozentische Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
C	67.83	67.85	67.84
H	7.82	7.84	7.83
O	24.35	24.31	24.33

Aus diesen Daten leitet sich die empirische Formel $C_{15}H_{20}O_4$ ab.

Fügt man zur wässerigen Lösung des Absinthiins eine verdünnte Mineralsäure, z. B. verdünnte Schwefelsäure, so tritt sofort eine Trübung der zuvor klaren Flüssigkeit ein; dieselbe nimmt beim Erhitzen zu, es findet eine flockige Ausscheidung bei gleichzeitigem Auftreten eines schwachen, fruchtätherartigen Geruches statt. Die filtrierte Flüssigkeit erwies sich stark reduzierend gegen ammoniakalische Silberlösung, basische Wismutnitratlösung, alkalische Kupferoxydlösung, resp. Fehling'sche Lösung.

Um zu entscheiden, welche Produkte das Absinthiin bei der Einwirkung von Mineralsäuren liefere, wurde dasselbe in wässeriger Lösung mit 4 Proz. Schwefelsäure zugleich im Kohlensäure- und Wasserdampfstrom erhitzt, teils um eine mögliche Oxydation des Spaltungskörpers zu verhüten, teils um die entstehenden flüchtigen Produkte zu gewinnen.

Nachdem im ganzen etwa 30 g des Bitterstoffes auf die angedeutete Weise behandelt waren, wurde der aus der wässerigen Lösung abgeschiedene feste Körper von dunkelbrauner Farbe auf Thontellern getrocknet und vorläufig zurückgestellt, dagegen der in die Vorlage mit den Wasserdämpfen übergegangene flüchtige Bestandteil durch Ausschütteln mit Äther aus dem Destillate aufgenommen.

Zur näheren Charakterisierung des in der Lösung vorhandenen reduzierenden Körpers, jedenfalls einem Gliede der Traubenzuckergruppe, wurde folgendermafsen verfahren. Die kurze Zeit mit einer geringen Menge gereinigter, frisch geglühter Tierkohle in der Wärme behandelte Flüssigkeit, wurde auf dem Wasserbade auf ein sehr geringes Volumen eingedampft, mit absolutem Alkohol (auch mit Methylalkohol) ausgekocht und heifs filtriert. Auf Zusatz von Äther schied sich aus dem Filtrate reichlich ein sehr zartes, weifses Pulver ab, welches weder aus absolutem Alkohol, noch aus Methylalkohol krystallinisch erhalten werden konnte.

Der auf diese Weise gewonnene weifse Körper zeigte ausgesprochene Reaktionen der Zuckergruppe, die Reduktion des basischen salpetersauren Wismutes, sowie der Fehling'schen Lösung, eine intensiv braune Färbung beim Erhitzen, der alkoholischen Gährung in wässeriger Lösung mittelst Prefshefe.

Beim Vermischen der etwa einprozentigen Lösung mit 2 Teilen Phenylhydrazin, 2 Teilen 50prozentiger Essigsäure und ca. 20 Teilen Wasser trat sogleich eine gelbe flockige Trübung ein, welche sich durch Erwärmen auf dem Wasserbade stark verdichtete und schliefslich einen braunen, kompakten Körper bildete.

Die nähere Bestimmung dieses Osazons durch Krystallisation aus Alkohol gelang erst nach vielen mühevollen Versuchen, da es nicht gleich gelang, einen konstanten Schmelzpunkt zu erhalten, bis derselbe zuletzt bei 206° gefunden wurde.

Nach diesem Verhalten mufs das in Wasser lösliche Spaltungsprodukt des Absinthiins als Traubenzucker angesehen werden.

Das bei der Zersetzung mit den Wasserdämpfen übergegangene flüchtige Produkt erwies sich bei der Untersuchung als ein ätherisches Öl von grofser Flüchtigkeit; dasselbe war im ganzen in so geringer Menge erhalten worden, dafs weitere Ergebnisse damit nicht erzielt werden konnten.

Der dritte bei der Spaltung abgeschiedene feste Körper zeigte im allgemeinen einen harzartigen Charakter, war in Alkohol leicht löslich, ebenso in sehr verdünnten Alkalien und konnte mit verdünnten Mineralsäuren hieraus wieder abgeschieden werden. Diese Eigenschaften wurden zu seiner Reinigung benutzt und derselbe schliefslich aus alkoholischer Lösung durch Eingiefsen in viel Wasser wieder abgeschieden. Die Versuche, den Körper aus irgend einem Lösungsmittel krystallisiert zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Die Elementaranalyse ergab folgende prozentische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Körpers:

	I.	II.	Mittel
C	66,79	66,82	66,81
H	7,32	7,31	7,31
O	25,89	25,87	25,88

Diese Daten führen zu der empirischen Formel $C^{21}H^{26}O^{6}$.

Um weiteren Aufschlufs über den Charakter dieses Körpers zu erhalten wurde ein Quantum von etwa 20 g zwei Stunden lang mit

der nötigen Menge Acetylchlorid am Rückflufskühler erhitzt; es fand eine vollständige Lösung statt. Durch Eingiefsen in Wasser wurde eine goldbraune, feste, leicht zerreibliche Masse ausgeschieden und durch Auswaschen, Reinigen mit Alkohol und Trocknen bei 100° in reinem Zustande erhalten; vom Ausgangskörper unterschied sie sich durch sehr viel geringere Löslichkeit in Alkohol, die Lösung war stark dunkel gefärbt und aus derselben trotz mehrerer Versuche kein krystallisierter Körper zu erhalten, ebensowenig aus einer Lösung des Körpers in Eisessig. Um die Überzeugung zu haben, dafs die Acetylgruppe (C_2H_3O) als solche in den Körper übergegegangen war, wurde eine Probe mit etwas Arsentrioxyd und Natriumcarbonat erhitzt; es entwichen dabei die charakteristisch unangenehm riechenden Dämpfe von Kakodyloxyd. Die Bestimmung der acetylierten Hydroxylgruppen geschah durch Verseifen mit Kalilauge und Titrieren; da jedoch die Lösung zu dunkel gefärbt war, um ein direktes Titrieren zu gestatten und selbst die Tüpfelprobe nicht gut anzuwenden war, wurde in folgender Weise verfahren:

Es wurden zwei Bestimmungen ausgeführt, zu jeder 1 g der Verbindung genommen, mit verdünnter Kalilauge verseift, von den hierbei abgeschiedenen Massen abfiltriert, das erhaltene Filtrat in einem Fraktionskälbchen mit vorgelegtem kleinen Kühler mittelst überschüssiger Phosphorsäure destilliert und das übergegangene Destillat in 10 cbcm. vorgelegter Normalkalilauge aufgefangen.

Es wurden beim Zurücktitrieren mit Normalsalzsäure verbraucht:

bei Bestimmung 1 = 7,7 cbcm.
„ „ 2 = 7,5 „
} Normal-HCl.
Mittel = 7,6 cbcm.

Demnach sind 2,4 cbcm. Normalkali durch Essigsäure gebunden: diese entsprechen 0,103 g C_2H_3O = 10,3 Proz. Acetylrest.

Stellt nach den Resultaten der Elementaranalyse für den Körper die Formel $C_{21}H_{26}O_6$, und für die Acetylverbindung die Formel $C_{21}H_{25}O_5\,O(C_2H_3O)$ auf, so findet man, dafs der berechnete Gehalt an (C_2H_3O—) = 10,3 Proz. genau mit dem oben gefundenen übereinstimmt.

In welcher Form der übrige Teil des Sauerstoffs in dem fraglichen Körper vorhanden ist, entzog sich vorläufig der Untersuchung; dem ganzen chemischen Verhalten nach kann jedoch der Körper als Oxysäure betrachtet werden.

Die Einwirkung von Alkalihydroxyden, sowie Oxedations- und Reduktionsmitteln auf den in Wasser unlöslichen Spaltungskörper des Absinthiins führte zu folgenden Resultaten:

Die in einer Silberschale vorgenommene Kalischmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion behandelt und mit Äther ausgeschüttelt; die nach dem Verdunsten des Äthers mit Wasser aufgenommene Masse gab mit Eisenchlorid eine intensive Phenolreaktion von violettblauer Färbung. Zur näheren Charakterisierung dieses Körpers wurde die oben erhaltene ätherische Lösung mit einer geringen Menge gereinigter, frisch geglühter Tierkohle kurze Zeit bis zur Entfärbung geschüttelt; es hinterblieb beim Verdunsten ein gegen die atmosphärische Luft sehr empfindlicher Körper, welcher sich sehr bald dunkelbraun färbte: die Bildung kleiner, farbloser Krystalle war deutlich zu bemerken. Auf Grund der zuerst erhaltenen Reaktion wurde auf Phloroglucin geschlossen und die folgende Probe gemacht: 0,1 Teile Vanillin, 10 Teile Alkohol, 10 Teile Wasser, 60 Teile konzentrierter Salzsäure mit dem Körper in wässeriger Lösung zusammengebracht, färbte dieselbe sofort hellrot, wonach die Anwesenheit von Phloroglucin anzunehmen ist. Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure, Digallussäure, Salicin, Cumarin, Äsculetin, Phloridzin geben diese Reaktion mit Vanillin nicht.[1])

Die trockne Destillation (Reduktion) des Körpers mit Zinkstaub lieferte ein fluorescirendes Öl und ein mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme brennendes Gas (Methan).

Die Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde in der Weise vorgenommen, dafs in einer Retorte mit vorgelegtem Kühler 5 g des mit 10 g Kaliumdichromat fein zerriebenen Körpers, mit 50 g Wasser und allmählig mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure aus einem Tropftrichter versetzt wurden. Das hierbei erhaltene Destillat reagierte stark sauer und liefs durch seinen eigentümlichen Geruch auf flüchtige Fettsäuren schliefsen. Zur Bestimmung, bezw. Trennung derselben, wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade eingedampft. Ein Teil des so erhaltenen Salzes auf Essigsäure geprüft, liefs dieselbe durch die Kakodylprobe, sowie durch die Eisenchloridprobe erkennen: der Nachweis von Ameisen-

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1887, XXI, 260.

säure geschah durch die reduzierenden Eigenschaften gegen salpetersaures Silber; die Bestimmung der noch vorhandenen Fettsäuren durch fractionierte Krystallisation.

Die Natronsalze wurden zu letzterem Zwecke in kleinem Fraktionierkölbchen mit überschüssiger Phosphorsäure zerlegt, die freigewordenen Säuren vorsichtig überdestilliert und in einer Vorlage, die mit frisch gefälltem Baryumcarbonat beschickt war, aufgefangen. Nach der Trennung vom unzersetzten Carbonat wurde das Filtrat vorsichtig konzentriert und der Krystallisation überlassen; die zuerst gebildeten Krystalle von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fliefspapier getrocknet, und das Barytsalz der betreffenden Säure durch Überführung in das Sulfat bestimmt; 0,282 g lieferten 0,242 g Baryumsulfat entsprechend 0,133 g Ba oder 47,1 Proz., welche Zahl ziemlich genau mit dem Prozentgehalt an Ba des propionsauren Baryts, nämlich 48,4 Proz. übereinstimmt; demnach ist die fragliche Säure als Propionsäure anzusehen.

Bei der schliesslich unternommenen Oxydation des Körpers mit konzentrierter Salpetersäure entstanden in ausgiebigster Menge Oxalsäure und Pikrinsäure.

Die Hauptresultate dieser Arbeit lassen sich in folgenden Schlussfolgerungen zusammenfassen:

1. Die Darstellung des reinen Absinthiins gelingt am besten aus ätherischem Auszuge durch Ausschüttelung desselben mit Wasser die wässerige Lösung ist nötigenfalls mit Hilfe einer geringen Menge frisch gefällten Aluminiumhydrates, womit dieselbe kurze Zeit behandelt wird, zu reinigen; durch Wiederausschütteln der wässerigen Lösung mit Äther, Abdestillieren desselben und Trocknen über Schwefelsäure wird ein ziemlich beständiges Präparat gewonnen. Auch läfst sich die wässerige Ausschüttelung direkt im Vacuum eindampfen.

2. Das Absinthiin ist ein amorpher, zerrieben nur ganz schwach gelblich gefärbter Stoff von sehr intensiv bitterem Geschmack; es schmilzt bei 65° C., besitzt die empirische Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_4$ und ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich.

3. Das Absinthiin ist ein Glycosid, da es bei Zersetzung durch verdünnte Säuren, (selbst schon beim Kochen mit Wasser) in Dextrose, in einen flüchtigen Bestandteil (ein ätherisches Öl?) und in

einen festen, harzartigen Spaltungskörper zerfällt, welcher der aromatischen Reihe angehört und sich chemisch wie eine Oxysäure verhält. Demselben darf die empirische Formel $C^{21}\,H^{26}\,O^{6}$ gegeben werden.

4. Bei der Einwirkung von Alkalien auf den Spaltungskörper entsteht Phloroglucin.

5. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure bilden sich flüchtige Fettsäuren und zwar vorwiegend Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure.

---

4) Zur chemischen Kenntnis der Früchte von Capsicum annuum.

Von Theodor Pabst.

Das Fehlen einer zuverlässigen Charakteristik des scharfen Stoffes in den Früchten von Capsicum annuum als chemisches Individuum, gab Veranlassung zu den folgenden Untersuchungen, welche beabsichtigten, eine kritische Behandlung der vorhandenen experimentellen Arbeiten über diesen Gegenstand herbeizuführen.

Über die Existenz eines Alkaloides in den Früchten von Capsicum annuum finden sich folgende Angaben in der Literatur:

Felletar[1]) kochte die Früchte von Capsicum annuum mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und unterwarf diesen Auszug, nach dem er denselben mit Kalilauge übersättigt hatte, der Destillation. Das alkalisch reagierende Destillat dampfte er nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure ein und zog den Rückstand mit Spiritus aus. Den Spiritus verdunstete er dann, nahm mit etwas Wasser auf und destillierte diese Flüssigkeit, nachdem er zuvor Kalilauge im Überschusse zugesetzt hatte. Er erhielt auf diese Weise ein Destillat von starkem, coniinähnlichem Geruche. Bei dem Ausschütteln desselben mit Äther verunglückte es ihm.

Dragendorff[2]) giebt folgendes Verfahren zur Isolierung eines Alcaloides an, nach welchem er Krystalle desselben erhalten hat. 30 Gramm Capsicumpulver kochte er mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Die saure Lösung behandelte er nacheinander mit Benzin, Petroläther und Chloroform. Er konstatierte dann, dafs diese Lösungsmittel der wässrigen Flüssigkeit nur ein Weichharz aber kein Alkaloid ent-

[1]) Wittstein, Vierteljahresschrift XVII, pag. 360.
[2]) Dragendorff. „Ermittelung von Giften."

zogen. Aus der mit Kalilauge übersättigten wässrigen Flüssigkeit aber nahm Petroläther ein nach Coniin riechendes Alcaloid auf, welches aus der Petrolätherlösung, die mit etwas Salzsäure angesäuert war, nach dem Verdunsten des Petroläthers in kleinen Krystallen von ihm erhalten werden konnte. Die wässrige Lösung dieser Krystalle gab Fällungen mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Kaliumquecksilberjodid, Iodjodkalium und Goldchlorid. Dagegen aber wurde das Alkaloid aus seinen verdünnten Lösungen durch Platinchlorid und Gerbsäure nicht gefällt. Als einziges Unterscheidungsmerkmal dieses Alkaloids von Coniin und Nicotin giebt Draggendorff schliefslich die Verschiedenheit der einzelnen charakteristischen Krystallformen an.

Zulelzt hat sich Thresh[3]) mit der Darstellung eines Alkaloids aus den Früchten von Capsicum fastigiatum beschäftigt. Er berichtet darüber Folgendes:

100 Gramm von den Samen befreiter Früchte wurden in einem Percolator mit Benzin vollständig erschöpft. Das Benzin wurde abdestilliert und der Rückstand in Äther gelöst. Diese ätherische Lösung wurde wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Flüssigkeiten gaben Niederschläge mit Jodlösung und Phosphormolybdänsäure aber keine Fällung mit Alkalien. Ein Teil des wässrigen schwefelsäurehaltigen Auszuges wurde mit Baryumcarbonat neutralisiert, filtriert und eingedampft. Es schied auch eine beträchtliche Menge eines roten fettigen Körpers ab, der entfernt wurde. Die auf ein kleines Volum gebrachte schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wurde nun mit Kalilauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten einen braunen, öligen, etwas nach Coniin riechenden Rückstand hinterliefs. Zum Teil in verdünnter Säure gelöst, bewirkte er Fällungen mit Jodlösung, Kaliumcadmiumjodid, Nesslerschem Reagenz und Metawolframsäure. Der Geschmack des auf diese Weise erhaltenen Produktes war sehr haftend, ekelerregend, aber nicht scharf. Thresh hat später nochmals dieselben Versuche mit einem Kilogramm Früchten angestellt, worüber er die folgenden kurzen Bemerkungen macht, nämlich dafs er der Meinung ist, dafs das coniinähnliche Alkaloid nur in sehr geringen Mengen in den Früchten von Capsicum zu existieren scheint, dafs er ein salzsaures Salz von cubischer und tetraedischer Krystallform, und ein schwefelsaures Salz von prismatischer Krystallform erhalten habe. Er drückt dann die Hoffnung aus, dafs er bei Anwendung gröfserer Mengen des Materials in den Stand gesetzt werde, weitere Untersuchungen mit diesem Alkaloide anzustellen. Merkwürdigerweise aber hat Thresh es unterlassen, obwohl er später wiederholt Gelegenheit hatte, grössere Mengen eines Extraktes von Capsium fastigiatum auf den scharfen Körper zu verarbeiten, seinen von ihm selbst erwähnten Absichten in Bezug auf dieses Alkaloid gerecht zu werden.

[3]) Pharm. Journal and Transactions No. 309 pag. 941.

Die ersten Arbeiten über den scharfen Stoff in den Früchten von Capsium annuum rühren von Braconnot und Buchheim her. Braconnot nannte das Produkt, welches er durch Ausziehen eines alkoholischen Extraktes mit Äther gewonnen hatte, Capsicin.

Buchheim beschreibt eine flüssige braunrote Substanz, die in Äther, Chloroform, Alkohol und Petroläther löslich ist, als den scharfen Körper des spanischen Pfeffers und nennt denselben Capsicol.

In letzter Zeit haben sich Thresh[1]) und A. Meyer[2]) mit der Darstellung des reinen scharfen Körpers beschäftigt.

Thresh verfuhr zunächst folgendermafsen: Gepulverte und von Samen befreite Früchte erschöpfte er mit Äther. Von den Auszügen destillierte er den Äther ab, den Rückstand, welchen er dabei erhielt löste er in alkoholischer Kalilauge, verdünnte mit Wasser, und fällte mit Baryumchlorid. Den Niederschlag, welchen er (dabei) erhielt, wusch er mit Wasser aus und trocknete ihn dann. Nach dem Behandeln desselben mit Äther hinterliefs letzterer eine rote, ölige Flüssigkeit, die er durch Wiederholung desselben Verfahrens reinigte. Eine fernere Reinigung bewirkte Thresh durch Auflösen des erhaltenen Produktes in Mandelöl und durch Ausschütteln dieses Gemisches mit Alkohol. Letzterer nimmt den scharfen Stoff vollkommen daraus auf und hinterläfst denselben nach dem Verdunsten wiederum als braunroten, fettigen Rückstand von der Konsistenz einer Harzsalbe. Diese Substanz löst sich in verdünnter Kalilauge vollkommen klar auf, und giebt mit verdünntem Ammoniak eine milchige Flüssigkeit, in welcher Tresh Krystalle des reinen Capsaicins vorfand. Thresh giebt ferner an, dafs das Capsaicin durch Auflösen des aus der Mandelölmischung erhaltenen Produktes in verdünnter Kalilauge und Fällen mit überschüssiger Ammoniumchloridlösung ebenfalls in Krystallen erhalten werden kann. Er benutzt dieses Verfahren zur weiteren Reinigung des Capsaicins. Endlich gewinnt Thresh reine Capsaicinkrystalle durch Dialyse aus der konzentrierten Tinktur.

Später hat Thresh nochmals 7 Pfund Capsiumpulver angewandt, um daraus Capsaicin darzustellen. Der Gang der Darstellung ist im wesentlichen derselbe, nur wendet er statt des Mandelöls Petroleum an. Aufserdem giebt er ein weiteres Verfahren an, um das Capsaicin im „Zustande gröfster Reinheit“ zu erhalten, indem er nämlich das aus der Petroleummischung durch Alkohol erhaltene Produkt in Kalilauge löst und vermittelst Kohlensäure eine Abscheidung des Capsaicins in Krystallen bewirkt.

---

[1]) Pharm. Journal and Transactions No. 315 p. 21, 326, p. 259, No. 337 p. 473, No. 376. p. 186.

[2]) Pharmaceut. Zeitung 1889, p. 130.

Zuletzt hat Thresh 8½ Pfund alkoholisches Extrakt, welches aus 30 Pfund Cayenne-Pfeffer erhalten wurde auf Capsaicin verarbeitet. Er behandelte in diesem Falle die ganze Menge des Extraktes mit Benzin und erhielt aus diesem Benzinauszuge 2½ Pfund Rückstand, welchen er in warmem Petroleum löste. Hieraus schied sich eine feste Fettsäure ab, die er nach mehrmaligem Umkrystallisieren durch Bestimmung des Schmelzpunktes als Palmitinsäure charakterisierte. Die Petroleumlösung befreite er von der ausgeschiedenen Fettsäure und behandelte sie nach dem oben angegebenen Verfahren mit Alkohol. Aus dem Produkte, welches aus der alkoholischen Lösung resultierte, erhielt er durch Lösen in Kalilauge und Behandeln dieser Lösung mit Kohlensäure 3—4 Drachmen Capsaicin. Von diesem letzteren Produkte sagt Thresh wörtlich: „Das so erhaltene Capsaicin behielt hartnäckig eine Spur von Färbung zurück. Indessen durch Umkrystallisieren aus Äther erhielt ich eine Drachme, von der ich glaube, daſs es ganz rein war.“ Es folgen dann die Resultate einer Elementaranalyse.

Als charakteristische Eigenschaften des Capsaicins giebt Thresh folgende an: Capsaicin sublimiert bei 212° F. bezüglich 240° F. Mit diesem kann dasselbe unverändert destilliert werden. Halogene Substitutionsprodukte sind von ihm nicht erhalten worden. Oxydationsmittel greifen dasselbe heftig an, und bewirken das vollständige Verschwinden des scharfen Geschmackes. Capsaicin löst sich leicht in Alkohol, Äther, Amylalkohol, Essigäther, Benzin, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff, lösen es langsamer. In Petroleum ist es sehr schwer löslich. Ein wenig fettes Öl begünstigt indessen die Löslichkeit in Petroleum ungemein.

A. Meyer[1]) hat zur Darstellung des Capsaicins den von Thresh vorgezeichneten Weg eingeschlagen, mit dem Unterschiede indessen, daſs er nicht die ganzen Früchte in Anwendung zog, sondern nur die Placenten, worin nach ihm der scharfe Körper allein seinen Sitz hat. Meyer wandte zum Ausschütteln des Mandelölgemisches 70 Proz. Alkohol an und zum Lösen des daraus erhaltenen Produktes eine Kalilauge von 1.44 sp. Gewichte. Er erhielt eine Ausbeute von 0.84 g aus 5 kg Früchten, und aus der mit Kohlensäure gesättigten Kalilauge durch Ausziehen mit heiſsem Benzin nochmals 0.21 g. Eine nähere Charakteristik des von ihm erhaltenen Körpers giebt Meyer nicht.

I. Das Alkaloid der Früchte von Capsicum annuum.

Von dem Gesichtspunkte ausgehend, daſs flüchtige Alkaloide unter Umständen durch Destillation der Droge mit Alkalien und Wasser direkt erhalten werden können, wurde zunächst nach dieser Richtung hin der erste Versuch unternommen, indem 50 g fein gepulverte Capsicumfrüchte mit 7.5 g Kalihydrat und 250 g Wasser

[1]) Pharmaceut. Zeitung 1889, p. 130

aus einer Retorte der Destillation unterworfen wurden, und zwar wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis fast alles Wasser aus der Retorte überdestilliert war. Der Rückstand in der Retorte reagierte nach der Destillation noch alkalisch. Die bei der Destillation auftretenden Dämpfe wurden in Wasser geleitet, welches mit Spuren von Salzsäure ausgesäuert war, welches auch nach vollendeter Destillation noch sauer reagierte. Nach dem Eindampfen dieses Destillates auf ein kleines Volum wurden mit den gebräuchlichsten Alkaloidreagentien Reaktionen auf die Anwesenheit eines Alkaloides vorgenommen. Es zeigte sich, dafs nur Gerbsäure und Kaliumwismutjodid eine geringe Trübung in der erhaltenen Flüssigkeit hervorriefen, während mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Goldchlorid und Platinchlorid Reaktionen nicht erhalten werden konnten. Auch aus der mit etwas Kalilauge schwach übersättigten Flüssigkeit nahm damit geschüttelter Äther nichts auf, was auf die Anwesenheit eines Alkaloids hätte schliefsen lassen. Da dieser Weg der Isolierung so wenig Anhaltspunkte gab, mufste derselbe als für diesen Fall ungeeignet verlassen werden. Unter den vielen Wegen, die zur Isolierung von Alkaloiden benutzt werden, wurden zunächst die folgenden beiden eingeschlagen:

100 g fein pulverisierte Capsicum-Früchte wurden mit 1 kg einer 0.5 proz. wässrigen Weinsäurelösung mehrere Stunden auf dem Dampfbade digeriert. Die Sonderung der wässrigen Flüssigkeit von dem Pulver bereitete aber wegen ihrer schleimigen Beschaffenheit und des stark aufgequollenen Pulvers ganz besondere Schwierigkeiten. Es wurde nur eine geringe Menge Flüssigkeit gewonnen, die später mit einer gröfseren, auf dieselbe Weise aus 100 g klein geschnittenen Früchten erhaltenen Ausbeute vereinigt wurde. Beide Produkte wurden auf dem Dampfbade auf ein kleines Volum eingedampft und mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt, um die Pectin- und Eiweifsstoffe zu entfernen. Nach der Filtration wurde der Alkohol durch Abdampfen entfernt, und die Flüssigkeit dann nochmals geklärt. Sie wurde dann mit einem geringen Überschusse von Magnesiumoxyd versetzt und zu zwei Drittteilen aus einer Retorte mit der Vorsicht abdestilliert, dafs die auftretenden Dämpfe in mit Salzsäure sauer gehaltenes Wasser geleitet wurden. Das Destillat, welches durch vorsichtiges Verdampfen auf ein kleines Volum

gebracht war, reagierte mit keinem der häufiger angewandten Alkaloidreagentien. Der in der Retorte verbliebene Rückstand wurde mit einem Tropfen Kalilauge versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, welcher allerdings nach dem Verdunsten einen ganz geringen Rückstand hinterliefs. Etwas salzsäurehaltiges Wasser löste ihn sofort auf, indessen gab auch diese Lösung keine wesentlichen Anhaltspunkte für die Anwesenheit eines nicht flüchtigen Alkaloids, da nur Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Quecksilberjodidjodkalium ganz unwesentliche Trübungen hervoriefen, während Jodjodkalium, Gerbsäurelösung, Goldchlorid und Platinchlorid eine Reaktion nicht erkennen liefsen.

Es wäre nun denkbar gewesen, dafs ein etwa anwesendes Alkaloid, dadurch, dafs dasselbe in den vorhandenen fetten Farbstoffen oder Harzen eingeschlossen war, der lösenden Einwirkung der wässrigen Weinsäurelösung entgegen sein könnte. In Erwägung dieses Umstandes wurden daher abermals 100 gr in Arbeit genommen. In diesem Falle wurde das Pulver in einem Kolben mit Rückflufs-Kühler der Einwirkung von 500 gr 90% Alkohol, in welchem 2,5 gr Weinsäuse gelöst war, mehrere Stunden unterworfen. Dies Verfahren wurde nochmals mit derselben Menge Alkohol und nur 1 gr Weinsäure wiederholt. Die vereinigten Auszüge setzten in der Kälte eine beträchliche Menge eines dunkelroten Körpers ab, von dem sie durch Filtration getrennt wurden. Der Alkohol wurde zum gröfsten Teile durch Destillation, die letzten Reste durch Zufügen von Wasser auf dem Dampfbade entfernt. Nach dem Erkalten hatte sich wiederum auf dieser wässrigen sauren Lösung eine Ölschicht abgeschieden, die ebenfalls entfernt wurde. Durch wiederholte Filtration vollständig geklärt, wurde die Flüssigkeit, wie bei dem vorigen Verfahren, nach dem Übersättigen mit Magnesiumoxyd der Destillation unter den oben erwähnten Vorsichtsmafsregeln unterworfen. Allein auch dieses Destillationsprodukt lieferte wenig Anhaltspunkte für die Anwesenheit eines flüchtigen Alkaloides. Die Existenz eines solchen erschien schon jetzt fraglich, da einerseits bei den angestellten Alkaloidreaktionen kaum nennenswerte Trübungen mit Kaliumwismutjodid, Quecksilberjodidjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Jodlösung auftraten, während Gerbsäure, Goldchlorid und Platinchlorid damit in keiner Weise reagierte, anderseits Äther und Petroläther, welche mit dem

alkalisch gemachten Destillate geschüttelt waren, überhaupt keine Rückstände hinterliefsen. Bei diesem Versuche wurde auch insofern auf die Anwesenheit eines nicht flüchtigen Alkaloides Rücksicht genommen, als der nicht überdestillierte Teil der Mutterlauge sowohl in alkalischem, als auch im sauren Zustande einer Ausschüttelung mit Äther und Petroläther unterworfen wurde. Das Ausschüttelungsprodukt aus der alkalischen Flüssigkeit war äufserst gering; mit etwas salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, gab es nur geringe Trübungen mit Kaliumwismutjodid, Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure, aber nicht mit Gerbsäure, Quecksilberjodidjodkalium, Gold- und Platinchlorid. Der mit der sauren Flüssigkeit geschüttelte Äther und Petroläther hinterliefs überhaupt keinen sichtbaren Rückstand, ebenso gab die saure Flüssigkeit selbst mit den erwähnten Reagentien nur negative Resultate.

Da die zur Isolierung des Alkaloides bis jetzt eingeschlagenen Wege wenig befriedigende Resultate gegeben hatten, wurde schliefslich noch ein anderes Verfahren in Betracht gezogen, welches sich bei der Isolierung von Alkaloiden aus viel Fett enthaltenden Drogen besonders bewährt hatte. Danach wurde zunächst eine kleinere Quantität gepulverter Früchte mit Äther vollständig erschöpft und der Ätherauszug dann wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Die hierbei erhaltenen wässrigen Flüssigkeiten wurden vereinigt und nach dem Klären auf dem Dampfbade zu ein kleines Volum eingedampft. Dieses Produkt gab deutliche Fällungen mit Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Quecksilberjodidjodkalium, Jodjodkalium und Gerbsäurelösung, indessen nicht mit Gold- und nicht mit Platinchlorid. Um nun zu entscheiden, ob diese Reaktionen thatsächlich von einem flüchtigen Alkaloide herrührten, wurde die Mutterlauge wie bei den vorausgegangenen Versuchen mit einem Überschusse von Magnesiumoxyd destilliert. Das Destillationsprodukt, welches, was hier besonders erwähnt werden mag, nicht im mindesten scharf schmeckte, wurde nach dem Eindampfen mit den früher angewendeten Alkaloidreagentien untersucht. Es zeigte sich jetzt die überraschende Thatsache, dafs Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismutjodid, Gerbsäure, Jodjodkalium, Quecksilberjodidjodkalium, Goldchlorid deutliche Fällungen verursachten, und zwar trat mit Quecksilberjodidjodkalium nach einigen Minuten eine deutliche Krystallbildung auf, während

mit Platinchlorid auch in diesem Falle keine Reaktion eintrat. Leider war bei diesem Versuche in Folge der geringen in Anwendung gezogenen Quantität Droge, — so wenig Ausbeute erzielt, dafs eine Ausschüttelung mit Äther aussichtslos war. Die bei der Destillation in der Retorte gebliebene geringe Menge Mutterlauge wurde in diesem Falle nochmals mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten einen Rückstand hinterliefs, der mit etwas salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen dieselben Reaktionen wie das Destillationsprodukt gab, nur mit dem Unterschiede, dafs jetzt die Krystallbildung mit Quecksilberjodidjodkalium nicht eintrat. Hiernach mufste es erscheinen, als ob dieser Weg der Isolierung der geeigneteste war. Wenn jedoch in Betracht gezogen wurde, dafs hierbei grofse Wassermengen zur Ausschüttelung nötig waren, die durch Abdampfen wieder entfernt werden mufsten, und dafs schliefslich eine ziemlich concentrierte Salzsäure auf das etwa vorhandene Alkaloid und die übrigen mit in der Ausschüttelungsflüssigkeit befindlichen Substanzen zersetzend einwirken konnte, so war wohl zu bedenken, ob es nicht vorzuziehen sei, zur Ausschüttelung eine organische Säure anzuwenden. Man hatte zu diesem Bedenken um so mehr Berechtigung, da bei allen voraufgegangenen Versuchen, die mit weinsauren Flüssigkeiten ausgeführt werden, derartige Reaktionen, wie die bei dem letzten Versuche erzielten, nicht erhalten worden waren. Infolge dessen wurde der letzte Versuch mit einer 1% Oxalsäurelösung wiederholt. Es zeigte sich nun in der That, dafs in diesem Falle die Reaktionen bei weitem nicht in dem Mafse auftraten, wie nach dem vorigen Versuch erwartet werden konnte. Um dem Vorwurfe zu entgehen, dafs Oxalsäure nicht im Stande gewesen sei, die die Alkaloidreaktionen bedingenden Substanzen aus dem Ätherextrakte aufzunehmen, wurde das bereits mit der Oxalsäurelösung behandelte Ätherextrakt nochmals mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt ausgeschüttelt. Allein es zeigte sich, dafs diese jetzt erhaltenen Auszüge sich dem, bei dem vorigen Versuche erhaltenen Produkte, durchaus nicht ebenbürtig erwiesen. Es trat in diesem Falle nur eine Trübung mit Wismutjodid und Gerbsäure ein, während alle übrigen Alkaloidreagentien nur ein negatives Resultat gaben.

Nach diesen Versuchen mufste darauf verzichtet werden, das Alkaloid selbst oder in Form eines Salzes rein darzustellen, weil

die Ausbeuten zu geringe waren, und eben nur gestatteten, Reaktionen vorzunehmen, die auch je nach ihrem Auftreten oder Ausbleiben, und nach der Intensität, mit welcher sie auftraten, bis jetzt als einzige Richtschnur dienten.

Nachdem nach diesen Versuchen, wenn überhaupt ein Alkaloid zugegen war, nur das letzte Verfahren sich als erfolgreich erwiesen hatte, so sollte bei der Darstellung im gröfseren Mafsstabe hiernach verfahren werden. Es fragte sich nur, ob eine Mineralsäure oder eine organische Säure anzuwenden sei. Erfahrungsgemäfs leisten nun Oxalsäure und Weinsäure bei der Überführung eines Alkaloides aus einer ätherischen in eine wässrige Lösung fast dasselbe. Die Anwendung dieser organischen Säuren vermindert aber zugleich die Möglichkeit, dafs bei weiterer Behandlung der Laugen eine weitergehende Zersetzung, der darin vorhandenen Substanzen eintritt, eine Erfahrung, welche bereits durch die Resultate der früheren Versuche eine gewisse Bestätigung erfahren hatte.

Es wurden demgemäfs 720 gr eines ätherischen Extraktes, welches zu vor wieder in Äther gelöst wurde, wiederholt mit einer genügenden Menge einer 0,5 Proz. Oxalsäurelösung behandelt. Die Auszüge wurden nach völliger Klärung in einem Vacuumapparat bis auf ein kleines Volum eingedampft. Bei dieser Behandlung hatte sich bereits eine beträchtliche Menge eines fast schwarzen Harzes abgeschieden, welches sich merkwürdigerweise, weder durch reines, noch durch salzsäurehaltiges Wasser wieder in Lösung bringen liefs. Die Mutterlauge liefs sich durch einfache Filtration sehr gut klären, war aber ziemlich dunkel gefärbt und schmeckte sehr scharf. Da sich bei den früheren Versuchen bereits herausgestellt hatte, dafs aus saurer wässriger Lösung keine Substanzen in Äther übergingen, welche Alkaloidreaktionen gaben, so wurde die saure Flüssigkeit, um sie zu reinigen, zunächst so lange mit Äther behandelt, als dieser noch etwas daraus aufnahm. Nach freiwilliger Verdunstung hinterliefsen diese Ätherauszüge einen gelbbraunen, scharf schmeckenden Rückstand, welchem salzsäurehaltiges Wasser nichts zu entziehen vermochte, was auf die Anwesenheit eines Alkaloides hätte schliefsen lassen. Nachdem unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln: Extraktion der ätherischen Lösung mit einer organischen Säure, Eindampfen dieser Lauge bei möglichst niederer Temperatur im Vacuum und Ausschütteln derselben

mit Äther ein möglichst unverändertes, nicht mehr scharf schmeckendes Produkt erhalten zu sein schien, wurde dasselbe mit den, bei obigen Versuchen angewendeten Reagentien geprüft. Es zeigte sich hierbei auffallenderweise eine wesentliche Verschiedenheit in den Reaktionen, indem die Fällungen mit Jodlösung und Quecksilberjodidjodkalium vollständig ausblieben. Goldchlorid bewirkte, wie bei einzelnen der früheren Versuche, eine Fällung, die aber bedeutend rascher durch Reduktion dunkler wurde. Ebenso ging die weifse Farbe der Fällung mit Phosphormolybdänsäure sehr bald in Blau über. Auffallend erschien ferner die im Verhältnis zur Conzentration, in welcher das Alkaloid vorhanden sein mufste, geringe Fällung, die durch Gerbsäure und Kaliumwismutjodid hervorgerufen wurde. Platinchlorid reagierte ebensowenig jetzt, wie früher mit der Lauge, auch dann nicht, wenn etwas absoluter Alkohol zu Hülfe genommen wurde.

Dieses abweichende Verhalten mahnte zu besonderer Vorsicht. Es wurde daher nicht mit Kalilauge übersättigt, sondern mit Natriumbicarbonat neutralisiert und nur ein geringer Überschufs davon zugesetzt. Eine Trübung oder Fällung war hierdurch nicht eingetreten, wohl aber nahm Äther, der nun mit der Flüssigkeit geschüttelt wurde, eine violette Fluorescenz an und hinterliefs nach dem Verdunsten desselben einen ganz geringen Rückstand, der einen coniinähnlichen Geruch verbreitete. Die Ätherausschüttelungen wurden mehrfach wiederholt, bis die Lösung erschöpft war, aus welcher alsdann auch weder Petroläther noch Chloroform etwas aufzunehmen im Stande war. Es erübrigte noch, die restierende Lösung mit einer stärkeren Basis, also mit etwas Kalklauge zu versetzen und sie nacheinander mit Äther, Petroläther und Chloroform auszuschütteln. Indessen blieben diese Versuche, eine gröfsere Ausbeute zu erzielen, oder noch eine andere Base zu isolieren, ohne Erfolg. Die restierende Lösung selbst hatte durch diese Behandlung die Fähigkeit, die oben erwähnten Reaktionen zu geben, vollständig eingebüfst.

Die ätherische nach Coniin riechende Lösung wurde hierauf einmal mit reinem Wasser ausgeschüttelt, um etwa aufgenommenes Alkali zu entfernen. Bei freiwilliger Verdunstung hinterliefs ein Teil dieses Äthers einen harzigen mit dem erwähnten Geruche behafteten Rückstand, der leider auf keine Weise in krystallinischer

Form erhalten werden konnte. Um vielleicht ein krystallinisches Salz zu erhalten, wurde die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat geschüttelt, und nach der Filtration mit einer geringen Menge trocknen Chlorwasserstoffgases angesäuert. Die hierdurch entstandene geringe Trübung war im Verlaufe einer Nacht verschwunden; es hatten sich an die Wandungen des Cylinders einige Tröpfchen angesetzt, die in Äther unlöslich schienen. Wasser nahm dieselben sofort auf und bildete damit eine farblose Lösung. Liefs man einen Teil dieser wässrigen Lösung bei gelinder Wärme oder über entwässertem Chlorkalcium verdunsten, so färbte sie sich bald gelb und hinterliefs einen braunen Rückstand. Auch in einer Kohlensäureatmosphäre gestalteten sich die Resultate nicht besser. Immerhin schien es von Interesse zu sein, wenigstens die Molekulargröfse dieses Produktes annähernd zu erfahren. Da aber ein schwer lösliches Platindoppelsalz nicht erhalten werden konnte, andererseits mit Goldchlorid eine baldige Reduktion eintrat, so blieb nur der Weg, die gebundene Salzsäure zu bestimmen, übrig. Zu diesem Zwecke wurde der Rest der Flüssigkeit in einem Liebig'schen Trockenapparate im Wasserstoffstrome bei 40—50 ° C verdunstet und nachdem das Gewicht des gelblichen Rückstandes constant geworden war, darin die Salzsäure bestimmt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat: 0,0150 des Salzes gab 0,0230 Ag Cl, welches einem Prozentgehalte von 38,66 Proz. Cl. entspricht. Das Verhältnis zwischen Säure und Basis würde sich wie 36,5 : 57 . 91 ergeben. Die Molekulargröfse der Basis würde danach ungefähr die Zahl 58 erreichen. Die Berechnung dieser Gröfsen ging jedoch von der Voraussetzung aus, dafs die Base einsäurig, und dafs die Salzbildung ohne Austritt von Wasser erfolgt sei.

II. Der scharfe Stoff der Früchte von Capsicum annuum, das sogenannte Capsaicin.

In seiner Charakteristik des von Thresh krystallisiert erhaltenen Capsaicins finden wir unter anderem angegeben, dafs dasselbe mit Wasserdämpfen flüchtig sei. Es lag daher nichts näher, als auf dieses Verhalten des Capsaicins die einfachste Darstellungsweise zu gründen. Es wurde infolge dessen versucht, direkt aus gepulverten Früchten durch Destillation mit gespannten Wasserdämpfen, das sogenannte Capsaicin zu isolieren. Allein es zeigte sich, dafs auch

nach anhaltender Destillation kein Produkt überging, welches auch nur im geringsten Mafse einen scharfen Geschmack wahrnehmen liefs. Es war zunächst nicht abzusehen, aus welchem Grunde sich das Capsaicin, welches doch als solches in den Früchten von Capsicum annuum vorkommen soll, anders verhielt, als Thresh von dem reinen krystallinischen angegeben hatte. Es bleibt indessen Thatsache, dafs das sogenannte Capsaicin auf diese einfache Weise aus den Früchten nicht ohne Weiteres gewonnen werden kann.

Die Versuche, welche bei der Isolierung eines Alkaloides ausgeführt wurden, hatten schon zur Genüge gezeigt, dafs auch eine verdünnte Säure nicht imstande sei, eine vollständige Extraction der Früchte an dem scharfen Körper zu bewerkstelligen, was, wenn das sogenannte Capsaicin einen basischen Charakter hat, immerhin möglich gewesen wäre. Der Einwirkung stark alkalischer, wässeriger Flüssigkeiten sollte dasselbe wegen ihres energischen Eingreifens von vornherein nicht ausgesetzt werden. Es kam hinzu, dafs bei der Isolierung des scharfen Stoffes auch die Begleiter desselben eine besondere Berücksichtigung finden sollten, weswegen darauf Bedacht zu nehmen war, eine möglichst vollständige Extraktion der Früchte zu erzielen. Nach wiederholten Versuchen mit den verschiedensten, in der organischen Chemie gebräuchlichen Losungsmitteln, erwies sich Äther als bestes und einfachstes Extraktionsmittel. Äther lieferte die gröfste Ausbeute an Extrakt, und durch denselben war es möglich, die Früchte in kurzer Zeit ihres scharfen Geschmackes vollständig zu berauben. Die Bestrebungen, durch geeignete Lösungsmittel eine Trennung dieses Extraktes zu erzielen, blieben zunächst ohne Erfolg, da sich dasselbe in allen Lösungsmitteln, aufser in 90 Proz. Alkohol vollständig klar löste. Dieses Verhalten des ätherischen Extraktes 90 Proz. Alkohol gegenüber wurde, da bei einem Versuche der alkoholische Auszug ebenfalls einen öligen, augenscheinlich noch aus den verschiedensten Stoffen bestehenden Rückstand zurückliefs, vorerst unberücksichtigt gelassen.

Das Verhalten des scharfen Stoffes gegen verdünnte Säuren war insofern bekannt, als dafs dieselben nur geringe Spuren davon aufnahmen, die mehr in den Flüssigkeiten suspendiert als gelöst schienen. Es war auch in der That nicht möglich, ein Ätherextrakt damit an seinem scharfen Geschmack zu erschöpfen. Es mufste daher zunächst das Verhalten des Ätherextraktes gegen Alkalien in das Be-

reich der Betrachtungen gezogen werden, wobei Ammoniak zunächst nicht mit berücksichtigt werden sollte. Das Ätherextrakt löste sich in konzentrierter Natron- und Kalilauge vollständig klar auf und blieb auch bei starker Verdünnung fast gänzlich klar. Ebenso verhielt es sich alkoholischer Kali- und Natronlauge gegenüber. In beiden Fällen war ein Verschwinden oder ein schwächeres Auftreten des scharfen Geschmackes nicht zu bemerken. Selbst eine wiederholte Behandlung mit alkoholischer Kalilauge, die so ausgeführt wurde, dafs der auf dem Dampfbade verdunstete Alkohol jeweilig wieder ersetzt wurde, schien ohne Einwirkung auf den scharfen Geschmack zu bleiben. Es resultierte wenigstens bei dieser Behandlung ein äufserst scharf schmeckendes Produkt, das in Wasser noch immer klar löslich war. Um hieraus das freie Ätzkali zu eliminieren wurde die erhaltene Seife in Wasser gelöst und mit Kohlensäure mehrere Stunden behandelt. Hierdurch war die vorher klare Lösung vollständig trübe geworden; ohne indessen auf diese Ausscheidung Rücksicht zu nehmen, wurde sie mit reinem Quarzsand vollständig ausgetrocknet. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, welches beim Verdunsten einen dunkelroten, öligen, sehr scharf schmeckenden Rückstand hinterliefs, der in allen Lösungsmitteln löslich war. Bei wiederholten Versuchen, die Seife mit andern Lösungsmitteln zu behandeln, zeigte es sich, dafs Äther das beste Extraktionsmittel war. Aceton und Chloroform nahmen einen Teil der Seifen mit auf, während Petroläther und Schwefelkohlenstoff sich nicht so wirksam erwiesen. Da nun zunächst die fixen Ätzalkalien eine tiefer gehende Veränderung des scharfen Stoffes nicht zu bewirken schienen, wurden Seifen des Ätherextraktes mit dem überschüssig zugesetzten Alkali, d. h. ohne vor dem Troknen Kohlensäure einzuleiten, eingetrocknet und bei verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Mitteln extrahiert. In diesem Falle war es nicht möglich, der Seife mit irgend einem Lösungsmittel den scharfen Körper vollständig zu entziehen. Äther hinterliefs zwar einen dunkelroten Rückstand, der aber bei weitem nicht den ausgeprägten scharfen Geschmack hatte, wie dann, wenn vor dem Eintrocknen der Seife Kohlensäure eingeleitet wurde. Aus absolutem Äther umkrystallisiert, lieferte dieser Rückstand dunkelrote, wohl ausgeprägte Krystalle, die zwar etwas scharf schmeckten, aber nicht den scharfen Körper selbst darzustellen schienen. Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dafs bei der Verseifung das Äther-

extrakt, wie es durch Extraktion der Früchte erhalten war, direkt verwendet wurde, und dafs diese hier auftretenden krystallinischen Abscheidungen, wie später unter „Farbstoff" gezeigt werden soll, teils diesem als Zersetzungsprodukt, teils einem andern cholesterinartigen Körper zu entstammen scheinen. Dieser letzte Versuch wurde unternommen in der Erwägung des Umstandes, dafs vielleicht die Kohlensäure imstande sei, aus der Seifenlösung Stoffe säureähnlichen Charakters abzuscheiden, welche bei der Extraktion der Seifen mit Äther den scharfen Körper verunreinigten. Es zeigte sich aber durch diesen Versuch, dafs es gerade der scharfe Stoff selbst zu sein schien, welcher aus der Seifenlösung durch Kohlensäure abgeschieden wurde.

Da aber wohl angenommen werden mufste, dafs die bei der Verseifung angewandte alkoholische Kalilauge, wenn auch nicht auf den scharfen Körper selbst, so doch auf gewisse andere Körper in dem ätherischen Extrakte eine zersetzende Wirkung ausüben mufste, und da durch diese Verseifung keineswegs Produkte erhalten wurden, die einen einheitlichen Körper darzustellen schienen, so mufste nunmehr das Verhalten des ätherischen Extraktes 90 Proz. Alkohol gegenüber bei der Isolierung in Anwendung gezogen werden. Noch besser als 90 Proz. Alkohol war Methylalkohol. Es gelang nämlich hiermit das ätherische Extrakt von seinem scharfen Stoffe durch wiederholtes Ausschütteln vollkommen zu befreien, während eine dunkelrote, bei auffallendem Lichte schwarze, harzige Masse zurückblieb. Die Lösung in Methylalkohol war indessen keineswegs farblos, sondern ebenfalls tief dunkelrot gefärbt; sie hinterliefs nach der Destillation des Methylalkohols ein dunkles, in dünnen Schichten rot durchscheinendes Öl, das den scharfen Geschmack im ausgeprägtesten Mafse besafs. Dieses aus dem Methylalkohol erhaltene Produkt enthielt augenscheinlich den scharfen Körper in einem konzentrierterem Zustande als das anfängliche Ätherextrakt. Thresh führt bei seiner Charakteristik des sogenannten Capsaicins unter anderem an, dafs dasselbe bei 212 bezüglich 240° F. zu sublimiren begänne. Auf Grund dieser Angabe mufste es möglich sein, unter vermindertem Drucke, dasselbe bei viel niedriger liegender Temperatur zur Sublimation zu bringen, vorausgesetzt, das Capsaicin in dem Zustande in den Früchten vorkommt, in welchem Thresh es erhalten hat. Der Versuch, der mit ungefähr 20 g des aus Methylalkohol erhaltenen Produktes aus einer

kleinen in einem Ölbade befindlichen Retorte unter vermindertem Drucke vorgenommen wurde, zeigte zwar, dafs in der That bei 160° C. eine ölige Flüssigkeit destillierte, die schon im Retortenhalse fest zu werden begann. Nachdem die Destillation 12 Stunden unter den angeführten Bedingungen unterhalten war, wurde dieselbe unterbrochen. Es befand sich in dem Retortenhalse ungefähr ein Gramm Substanz, die in Äther gelöst zur Krystallisation beiseite gestellt wurde. Der Rückstand in der Retorte wurde einer näheren Untersuchung unterzogen, nachdem festgestellt war, dafs eine höhere Temperatur, ohne eine Zersetzung befürchten zu müssen, nicht angewandt werden durfte. Die Untersuchung des Rückstandes ergab, dafs derselbe den scharfen Köper noch in grofser Menge enthielt. Das Destillationsprodukt aber, welches allerdings etwas scharf schmeckte, schien zum gröfsten Teile aus Fettsäuren zu bestehen, die bei der Destillation ein wenig des scharfen Körpers mit übergerissen zu haben schienen.

Da dieser Sublimationsversuch keineswegs ein günstiges Resultat lieferte, aber das aus dem Methylalkoholauszuge erhaltene Produkt sicher kein einheitlicher Körper war, ferner dasselbe in allen Lösungsmitteln gleich löslich war, und endlich auch Krystallisationsversuche aus den verschiedensten Flüssigkeiten und unter Anwendung starker Kältegrade nicht zum Ziele führten, mufsten nochmals die Versuche auf dem Wege der Verseifung weitergeführt werden. Allein die Resultate, die unter Berücksichtigung der Dauer der Verseifung, wie der im Verhältnisse zu dem Extrakte angewendeten Menge des Ätzkalis erhalten wurden, waren von denjenigen durch nichts unterschieden, die bei der Verseifung des ursprünglichen Ätherextraktes auftraten. Die Thatsache indessen, dafs bei dem Sublimationsversuche feste Fettsäuren überdestillierten, gab zu bedenken, ob dieselben nicht im freien Zustande in dem Methylalkoholauszuge enthalten waren. War dies der Fall, so mufste derselbe mit Baryt und Bleisalzen reagieren. Die Vermutung fand sich bestätigt, und zwar war das Ergebnis um so günstiger, als sich konstatieren liefs, dafs die Abscheidung des Bleisalzes in der Kälte fast quantitativ erfolgte, und ohne den scharfen Körper irgendwie in Mitleidenschaft zu ziehen. Für die Anwesenheit von freien Fettsäuren sprachen auch die Ergebnisse, die bei den Verseifungsversuchen des aus Methylalkohol erhaltenen Produktes mit Baryumhydroxyd und Magnesiumoxyd erhalten waren.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen, von dem scharfen Körper befreiten Seifen wurden gelegentlich ebenfalls einer orientierenden Untersuchung unterzogen. Nachdem die Frage, ob flüchtige Fettsäuren darin enthalten seien, verneint werden mufste, vielmehr die Anwesenheit nicht flüchtiger Fettsäuren konstatiert war, blieb noch die Frage offen, ob nicht Glieder der Ölsäurereihe in dem Gemische vorhanden seien. Die Untersuchung stützte sich auf die Fähigkeit der Glieder der Ölsäurereihe, in Äther lösliche Bleisalze zu bilden. Das Resultat, welches dabei erhalten wurde, müfste diese Frage bejahen.

Auf Grund dieser orientierenden Versuche wurden nunmehr 750 g ätherisches Capsicumextrakt in Arbeit genommen. Der vollkommenen Beseitigung des Äthers folgte unmittelbar die wiederholte Extraktion des ätherischen Extraktes mit Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Die erste Extraktionsflüssigkeit war tief dunkelrot gefärbt, die zweite, dritte und vierte hatte eine immermehr abnehmende Farbenintensität. Der fünfte Auszug schmeckte noch etwas brennend, war aber am wenigsten gefärbt. Der Rückstand, welcher, wie später dargethan wird, fast nur den reinen Farbstoff repräsentierte, schmeckte nur noch im geringen Grade brennend. Die Menge desselben betrug ungefähr 50—60 Proc. des ganzen Extraktes. Dieses Verhalten des Methylalkohols dem ätherischen Extrakte gegenüber, nämlich, dafs der erste Auszug so ungemein gefärbt war, während die folgenden immermehr an Farbenintensität abnahmen, schien darauf hinzudeuten, da entweder ein anderer für sich rot gefärbter Körper von dem Methylalkohole aufgenommen wurde, oder dafs die Löslichkeit des Farbstoffes durch die Anwesenheit des scharfen Körpers, der Fettsäuren oder noch unbekannter Stoffe eine besondere Unterstützung erfuhr.

Von den vereinigten Auszügen wurde die gröfste Menge des Methylalkohols durch Destillation entfernt. Aus der konzentrierten Lösung wurden unter Eiskühlung vermittelst einer Lösung von essigsaurem Blei in Methylalkohol die freien Fettsäuren vollständig ausgefällt. Es wurde zur Fällung der Fettsäuren um deswillen ein Bleisalz gewählt, weil sich aus den orientierenden Vorversuchen ergeben hatte, dafs Olsäure in dem Extrakte zugegen war, und weil bei einer etwaigen Untersuchung der Fettsäuren die Bleisalze eine Trennung der Ölsäure von den übrigen Fettsäuren direkt ermöglichten. Die Bleisalze der Fettsäuren wurden von der Mutterlauge

durch Filtration getrennt und mit kaltem Methylalkohol ausgewaschen. Die Mutterlauge selbst war aber durch überschüssig zugesetztes Bleiacetat stark verunreinigt, welches sich leicht durch eine wässerige Lösung von Ammonsulfat vollständig entfernen liefs. Es wurde dabei so viel Wasser angewandt, dafs der Methylalkohol vollständig davon aufgenommen wurde, während der scharfe Stoff mit seinen Begleitern sich unlöslich abschied. Aus diesem Gemisch mufste Äther alles, was sich auf das angewandte ätherische Extrakt bezog, aufnehmen. Auch der gröfste Teil der aus dem Bleiacetate stammenden Essigsäure war in dem Äther enthalten. Um letztere, welche bei den folgenden Untersuchungen immerhin störend wirken konnte, zu entfernen, wurde der Äther wiederum abdestilliert und der Rückstand mit destilliertem Wasser einige Male ausgeschüttelt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt zeigte ein durch Ausscheidung eines festen Körpers bewirktes körniges Ansehen. Besondere Versuche zeigten, dafs sich derselbe durch Aceton leicht trennen liefs. Eine geringe Menge davon nahm das rote Öl mit Leichtigkeit auf, während der feste Körper selbst ungelöst blieb. Eine vollständige Abscheidung konnnte indessen erst dadurch erreicht werden, dafs das Gemisch einige Tage der Winterkälte ausgesetzt wurde. Der ausgeschiedene Körper wurde durch Filtration getrennt und mit wenig Aceton abgewaschen. Die Acetonlösung hinterliefs nun einen Rückstand, der in Äther, Chloroform, Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kalter wässriger Kalilauge leicht löslich war. Die Lösung in Kalilauge war klar und vertrug jegliche Verdünnung mit Wasser ohne Veränderung. Kalter Petroläther indessen löste diesen Körper nur teilweise. Der Versuch, auf dieses Verhalten eine weitere Trennung zu gründen, mufste, weil kein befriedigendes Resultat erhalten werden konnte, aufgegeben werden.

Die Löslichkeit in allen bekannteren Lösungsmitteln, sowie die Schwerlöslichkeit in Petroläther liefs eine weitere Trennung auf diese einfache Weise nicht zu. Das säureähnliche Verhalten indessen den fixen Alkalien gegenüber legte den Gedanken nahe, dafs, wenn der Körper ein Gemisch sei, es möglich wäre, ähnlich wie bei den festen Fettsäuren durch fraktionierte Fällung einer mit Kalilauge bewirkten wässerigen Lösung mittelst Baryumacetats eine weitere Trennung herbeizuführen. Allein die bei diesem mit einer kleineren Menge ausgeführten Versuche erhaltenen verschiedenen Fraktionen

gaben nach dem Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure einander in chemischer und physikalischer Hinsicht völlig gleiche Flüssigkeiten, die sich auch von der zur Fällung benutzten in keiner Weise unterschieden.

Freie feste Fettsäuren konnten nicht mehr zugegen sein, da eine konzentrierte alkoholische Lösung weder mit Baryum — noch mit Bleiacetat reagierte. Die Anwesenheit freier flüchtiger Fettsäuren war ebenfals ausgeschlossen, wie aus einem Destillationsversuche hervorging. Aber auch Ester flüchtiger und fester Fettsäuren waren in dem Körper nicht enthalten, da einerseits nach der Verseifung keine der erwähnten Säuren, andererseits weder Glycerin noch andere höhere Alkohole nachzuweisen waren. Da es aber trotzdem noch geboten schien, diese Substanz nicht als einheitlichen Körper zu betrachten, und da es denkbar war, dafs die freien Fettsäuren und der inzwischen zur Abscheidung gelangte feste Körper bei dem ersten Sublimationsversuche störend in den Weg getreten seien, wurde zu einem erneuten Sublimationsversuche eine gröfsere Menge des vorhandenen Körpers verwandt. Der Versuch wurde wieder aus einer in einem Ölbade befindlichen Retorte mit Vorlage unter stark vermindertem Drucke vorgenommen. Nachdem der Inhalt des Ölbades 6 Stunden auf einer Temperatur von 150 –160° C. gehalten worden war, befanden sich in der Vorlage ungefähr 2 g einer wässerigen und einer öligen Flüssigkeit, wovon keine von beiden einen scharfen Geschmack besafs. Als die Destillation nachliefs, wurde die Hitze auf 240—260° C. gesteigert, bei welcher Temperatur abermals eine ölige, durchaus nicht scharf schmeckende Flüssigkeit destillierte. Bei 270—290° gingen schwere empyreumatisch riechende Dämpfe über, der Rückstand in der Retorte blähte sich auf und fing an zu verkohlen, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der Retorteninhalt war sehr beträchtlich, jedoch gänzlich verändert. Seinen scharfen Geschmack hatte er vollständig verloren.

Die Methoden der Isolierung des sogenannten Capsaicins, welche Thresh und A. Meyer benutzten, in Anwendung zu ziehen, war bis jetzt vermieden worden, weil beide eine äufserst geringe Ausbeute erzielt hatten. Da es aber nicht unmöglich schien, dafs nach Beseitigung des Farbstoffes, der freien Fettsäuren und eines bis jetzt unbekannten festen Körpers auf demselben Wege eine bessere Ausbeute zu erzielen sei, so sollte jetzt das Verfahren beider Autoren

eine besondere Berücksichtigung erfahren. Es wurde daher eine kleinere Menge des scharfen Körpers in verdünnter Kalilauge gelöst und in diese Lösung Kohlensäure eingeleitet. Anfänglich blieb die Flüssigkeit vollständig klar, nach erfolgter Sättigung aber war sie vollständig trübe geworden. Eine Filtration war nicht zulässig, sie wurde zum Absetzenlassen beiseite gestellt. Am andern Tage war die Flüssigkeit vollständig klar geworden und auf ihrer Oberfläche befand sich ein dickes, rotes Öl, welches keine Spur von Krystallisationsvermögen zeigte. Dieser Weg, das sogenannte Capsaicin in Krystallen zu gewinnen, war nicht genau derselbe, welchen Thresh und Meyer einschlugen, da bei der vorherigen Reinigung ein scheinbar wesentliches Moment aufser Acht gelassen war: nämlich das Lösen des roten Öles in Mandelöl und die Extraktion der Mischung mit Alkohol. Die Ansicht also, dafs ein verhältnismäfsig ebeno reiner Körper, wie ihn Thresh und Meyer aus dem Mandelölgemisch und Alkohol erhalten hatten, in Anwendung gezogen sei, schien durch dieses negative Resultat widerlegt. Es drängte sich daher die Überzeugung auf, dafs die Reinigung durch Mandelöl und Alkohol nicht zu umgehen sei. Thresh giebt kein genaues Mengenverhältnis an, mit welchem er arbeitete. Meyer aber berichtet, dafs er 20 g Ätherextrakt in 40 g Mandelöl gelöst habe, und dafs er dieses Gemisch mit 70 Proz. Alkohol extrahiert habe. Bei einem erneuten Versuche wurde das von Meyer angegebene Mengenverhältnis und der Prozentgehalt des Alkohols genau beobachtet. Zuerst machte sich die Thatsache bemerkbar, dafs die in dem Mandelöl gelöste Substanz diesem durch 70 Proz. Alkohol fast vollständig wieder entzogen werden konnte. Alsdann konnte nur konstatiert werden, dass auch in diesem Falle die in Kalilauge gelöste Substanz aus derselben durch Kohlensäure fast vollständig als rote, amorphe, flüssige Masse wieder abgeschieden werden konnte. Selbst eine mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens und ein monatelanges Stehenlassen brachte kein besseres Ergebnis. Auch aus Alkohol und Äther schied sich das auf diese Weise erhaltene Produkt in keiner Weise krystallinisch ab. Die Vermutung, dafs beide Autoren die Kohlensäure nicht bis zur vollkommenen Sättigung der Kalilauge eingeleitet hatten, lag nahe. Ein Versuch, der nach dieser Richtung hin ausgeführt wurde, lieferte leider kein besseres Resultat. Es erübrigte noch den von Thresh eingeschlagenen Weg, nämlich mit Hülfe von Ammonium-

chlorid aus einer alkalischen Lösung das sogenannte Capsaicin krystallinisch zu erhalten, in Anwendung zu bringen. Die Hoffnungen, welche sich hieran knüpften, aber fanden ebenso wenig ihre Erfüllung wie bei dem vorigen von Thresh und Meyer zugleich angewendeten Verfahren.

Da nun auf keinem der oben beschriebenen Wege der scharfe Stoff anders als ein roter, amorpher, halbflüssiger Körper erhalten werden konnte, da weder durch Aluminiumhydroxyd, noch durch Bleihydroxyd in alkoholischer Lösung, auch nicht durch Tierkohle, aufser unter grofsem Verluste eine Entfärbung möglich war, da ferner die Frage, ob Stickstoff darin enthalten sei, verneint werden mufste, so schien es interessant, zu erfahren, in welchem Verhältnisse die übrigen Elemente darin vorkamen. Die Analyse des aus Kalilauge durch Kohlensäure erhaltenen bei 60 ° im Wasserstoffstrome getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

1) 0,1330 Substanz lieferten 0,1310 H_2O und 0,3552 CO_2.
2) 0,1368 Substanz lieferten 0,1310 H_2O und 0,3658 CO_2.

		I.	II.
also in Proz.:	H	10.94.	10.70.
	C	72.84.	72.92.

Auf das säureähnliche Verhalten, d. h. auf die Analyse einiger Salze eine annähernde Bestimmung der Molekulargröfse gründen zu können, schien nicht unmöglich, wenn man von der Voraussetzung ausging, dafs der Körper einheitlicher Natur sei. Es wurde daher der Versuch gemacht, die Baryt-, Blei- und Kupferverbindungen, welche durch Fällen einer wässrigen fast neutralen Lösung des Körpers in Kalilauge mit Blei-, Baryum- und Kupfer-Acetat dargestellt wurden, zu analysieren. Erwähnt mufs jedoch werden, dafs die trocknen wohl ausgewaschenen Verbindungen vor der Analyse durch Lösen in Äther und Filtration dieser Lösung gereinigt wurden. Das Blei, das Kupfer und der Baryt wurden in diesen Verbindungen nach dem Verfahren, wie es bei der Analyse der festen Fettsäuren angewendet wird, bestimmt. Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis:

Barytsalz: 0,4876 Substanz gab. 0,1336 $BaSO_4$.
Bleisalz: 0,7724 Substanz gab. 0,2530 $PbSO_4$.

Berechnet man nun aus dieser prozentischen Zusammensetzung der Baryt- und Bleiverbindung die Molekulargrösse einer einba-

sischen Säure, so ergiebt sich für das Barytsalz die Zahl 357 und für das Bleisalz die Zahl 359.

Die Analyse der Kupferverbindung ergab ein von diesen Zahlen erheblich abweichendes Resultat. Ebenso können die Zahlen 357 und 359 leider mit den Gröfsen, die durch die Elementaranalyse derselben Säure erhalten wurden, nicht in Einklang gebracht werden, so dafs die Aufstellung einer Formel bisher unmöglich scheint.

III. Die freien Fettsäuren der Frucht.

Schon bei der Darstellung des scharfen Körpers wurde der Anwesenheit freier Fettsäuren in den Früchten von Capsicum annuum Erwähnung gethan. Sie schienen mit dem scharfen Körper innig gemengt zu sein; es war aus diesem Grunde schon interessant zu erfahren, was für Säuren als Begleiter des scharfen Stoffes in dem aus dem methylalkoholischem Auszuge mittelst Bleiacetat bewirkten Niederschlage enthalten seien. Bei der Untersuchung desselben brauchten die flüchtigen Fettsäuren keine Berücksichtigung zu erfahren, weil die Vorversuche bereits die Abwesenheit derselben bewiesen hatten. Dagegen war durch dieselben aber wahrscheinlich gemacht, dafs Ölsäure in dem Niederschlage enthalten sei. Um dieselbe von den übrigen Fettsäuren zu trennen, wurde der Bleiniederschlag wiederholt mit Äther in der Wärme extrahiert. Aus dieser ätherischen Lösung wurde die freie Ölsäure durch Salzsäure abgeschieden; nachdem sie noch durch Auflösen in Kalilauge, Aussalzen mit Chlornatrium und Zerlegen der Seife mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt war, wurde dieselbe in ihr Barytsalz überführt. In einem Theile derselben wurde der Baryt bestimmt; die Analyse gab folgendes Resultat:

0.02760 angewandte Substanz gab 0,0915 $BaSO_4$.

Auf ölsaures Baryum berechnet sich
der Gehalt an Baryum auf . . . . . 19.59 Proz.,
gefunden . . . . . 19.49 Proz.

Aus einem andern Teile des Barytsalzes wurde die freie Säure abgeschieden, welche durch wenig salpetrige Säure in die feste Elaidinsäure übergeführt werden konnte.

Durch die Löslichkeit des Bleisalzes in Äther, durch die Analyse des Barytsalzes und durch die Überführbarkeit in die feste isomere Elaidinsäure schien diese Säure hinlänglich charakterisiert, um mit der Ölsäure indentifiziert werden zu können.

Die Bleisalze der übrigen Fettsäuren wurden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war ziemlich unrein. Die Säure mufste durch Überführen in ihr Kalisalz, Aussalzen mit Chlornatrium und Zerlegen der Seifen mit verdünnter Schwefelsäure erst wiederholt gereinigt werden. Ihre alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt. Sie hinterliefs beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche bei 45° C. schmolz. Eine kleine Menge davon in das Barytsalz übergeführt, gab bei der Bestimmung des Baryums in dem Salze folgenden Wert:

Baryumsalz: 0,2246 gaben 0,0786 $BaSO_4$, in Proz.: 20,61 Proz.

Nach dieser orientierenden Analyse konnte eine Säure von 16, 17 oder 18 Kohlenstoffatomen vorliegen; allein ihr niedriger Schmelzpunkt war mit keiner in Einklang zu bringen. Obwohl der Versuch durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol, eine Trennung verschiedener Säuren herbeizuführen, mifslungen war, weil keine konstanten Schmelzpunkte erhalten werden konnten, so deutete dennoch das Mifsverhältnifs, welches zwischen dem Schmelzpunkte und dem Gehalte des Barytsalzes an Baryum obwaltete, darauf hin, dafs hier noch ein Gemisch vorlag. Es wurde daher zur weiteren Trennung der Säuren das Verfahren der fraktionierten Fällung mit Baryumacetat eingeschlagen. Die alkoholische Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und daraus fünf Fraktionen abgeschieden.

I. Fraktion.

Analyse des Barytsalzes:

a) 0,3942 Salz gab 0,1316 $BaSO_4$

b) 0,4701 Salz gab 0,1546 $BaSO_4$.

19,62 Proz. Ba. 19,33 Proz. Ba.

Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 69° C,

II. Fraktion,

Analyse des Barytsalzes:

0.0980 Salz gab 0,0321 $BaSO_4$ Proz.: 20,27 Ba.

Der Schmelzpunkt lag bei 55° C.

III. Fraktion.

Analyse des Barytsalzes:

0,4038 Salz gab 0,1452 $BaSO_4$, Proz: 21,11 Ba.

Der Schmelzpunkt lag bei 62° C.

IV. Fraktion.

Der Schmelzpunkt lag bei 61,5° C.

V. Fraktion.

Analyse des Barytsalzes:

0.2266 Salz gab 0,0810 Ba SO_4, Proz.: 21,01 Ba.

Der Schmelzpunkt lag bei 62,5° C.

Für Stearinsäure berechnet sich der Prozentgehalt an Ba. auf 19,48, für Palmitinsäure auf 21,17.

Wenn wir hiernach den Prozentgehalt der verschiedenen Fraktionen an Baryum mit dem für Stearinsäure und Palmitinsäure berechneten vergleichen und diesen mit der für die freien Säuren gefundenen Schmelzpunkten in Beziehung bringen, so ergiebt sich: dafs die erste Fraktion das Barytsalz der Stearinsäure darstellt. Die zweite Fraktion ist augenscheinlich ein Gemisch der Baryumsalze der Stearinsäure und der aus den folgenden Fraktionen sich ergebenden Säure. Die dritte, vierte und fünfte Fraktion repräsentieren das Barytsalz der Palmitinsäure. Von der vierten Fraktion wurde nur der Schmelzpunkt bestimmt.

Wie ebenfalls bei der Darstellung des scharfen Stoffes bereits erwähnt wurde, hatte sich aus der methylalkoholischen Lösung derselben, nach Beseitigung der freien Fettsäuren ein fester, krystallinischer Körper abgeschieden, dessen vollkommene Trennung von dem scharfen Körper erst durch Aceton gelang. Die Reinigung dieses Körpers wurde leicht durch wiederholtes Umkrystallisieren desselben aus siedendem Eisessig erreicht. Er stellte so eine wachsähnliche, perlmutterglänzende, schneeweifse Masse dar.

Die Analyse desselben hatte folgendes Resultat:

0,1202 Substanz gaben $\begin{matrix} CO_2 \\ H_2O \end{matrix}$ 0,3190 u. 0,1220.

also $\begin{matrix} C \\ H \end{matrix}$ 72,37 Proz. 12,10 Proz.

Dieser Körper löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe auf; Chloroform, welches mit der Lösung geschüttelt wurde, nahm dieselbe Farbe an. Bei auffallendem Lichte zeigte sowohl die Schwefelsäure, wie das Chloroform schön grüne Fluorescenz. Wurde das Chloroform in eine Porzellanschale gegossen, so trat zunächst eine blaue Färbung auf, welche dann in eine grüne und schliefslich in eine grüngelbe überging. Die Reaktion ist charakteristisch für Cholesterin. Allein das abweichende Resultat der Elementaranalyse und der bei weitem höher liegende Schmelzpunkt, welcher bei dem vorliegenden Körper bei 270° C. gefunden wurde,

und welcher für Cholesterin sich bei 145° C. angegeben findet, gestatten nicht, ihn ohne weiteres mit Cholesterin zu identifizieren. Die charakteristische Reaction erlaubt aber die Annahme, dafs in demselben ein Ester des Cholesterins vielleicht vorliegen dürfte. Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers hat bis jetzt auch wegen der geringen Ausbeute noch nicht stattfinden können.

IV. Der Farbstoff der Frucht.

Auch dieser Farbstoff ist gelegentlich der Beschreibung der Darstellung des scharfen Körpers bereits erwähnt worden. Er ist in Methyl und Äthylalkohol fast unlöslich, und bildet daher den Hauptbestandteil des Rückstandes, der bei der Extraktion des ätherischen Extraktes durch Methylalkohol resultierte. Immerhin ist aber auch der scharfe Körper stets rot gefärbt, und da es in der vorliegenden Arbeit nicht gelungen ist, den scharfen Körper vollständig farblos zu erhalten, so schien es interessant zu erfahren, ob der innige Begleiter des scharfen Körpers, der die rote Farbe desselben bedingt, mit dem übrigen in den Früchten vorkommenden Farbstoffe identisch sei; eine Thatsache, die aus dem völlig gleichen, weiter unten angegebenen optischen Verhalten geschlossen werden darf. Zu gleicher Zeit mufste aber auch die Frage interessant erscheinen, ob dieser Farbstoff sich in chemischer und physikalischer Beziehung andern in Blüten und Früchten vorkommenden roten Farbstoffen, speziell dem Carotin, anreihte.

Auf Grund bereits von anderer Seite voraufgegangener Arbeiten, sollte daher auch der Farbstoff der Früchte von Capsicum annuum eine chemische und eine damit verbundene optische Untersuchung erfahren. Die chemische Untersuchung stützt sich auf die Erkennung der bei der Verseifung auftretenden Produkte; die optische Untersuchung auf die vor und nach der Verseifung auftretenden Lagen der Absorptionsstreifen und Absorptionsbänder im Spektrum.

Die Verseifung des Farbstoffes geschah mit 20 prozentiger alkoholischer Kalilauge. Aus der trocknen Seife liefs sich ein Teil des roten Farbstoffes und ein schön krystallisierender Alkohol, der sich durch die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Chloroform als ein Cholesterin zu erkennen gab, abscheiden. Desgleichen wurde durch Zerlegen der Seifen mit verdünnter Schwefelsäure das Vor

handensein von Fettsäuren nachgewiesen. Eine nähere Charakteristik des Alkohols sowohl, als eine Trennung der Fettsäuren ist bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Die optische Untersuchung des Farbstoffes fand mit einer einprozentigen ätherischen Lösung statt. Die ätherischen Lösungen des scharfen Körpers und des nach der Verseifung auftretenden Farbstoffes konnten wegen der Anwesenheit anderer Substanzen nicht gewichtsprozentisch hergestellt werden. Um aber einen annähernd gleichen Wert zu bekommen, wurden beide Lösungen auf gleiche Farbenintensität mit der zuerst erwähnten einprozentigen Lösung angestellt. Der Farbstoff zeigte ein Absorptionsband und einen Absorptionsstreifen. Das erstere dehnte sich über das ganze Violett und Blau aus und ragte bis ins Grün hinein, so dafs sämtliche Strahlen des Spektrums bis zu λ 580 $\mu\mu$[1]) absorbiert waren. Der Absorptionsstreifen befindet sich im Rot, und die Mitte desselben befindet sich bei λ 652 $\mu\mu$.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigte der scharfe Körper. Sein Absorptionsstreifen liegt ebenfalls bei λ 652 $\mu\mu$, sein Absorptionsband ragt aber vor bis λ 570 $\mu\mu$.

Anders verhält sich der Farbstoff, wie er nach der Verseifung erhalten wurde. Der Absorptionsstreifen im Rot tritt nicht mehr auf, während das Absorptionsband desselben ebenfalls bis λ 580 $\mu\mu$ reicht.

Die gleiche Lage des Absorptionsstreifens bei λ 652 $\mu\mu$ für den Farbstoff sowohl, wie für den scharfen Stoff gestatten die Annahme, dafs der innige Begleiter des scharfen Stoffes, welcher dessen rote Farbe bedingt, mit dem übrigen in den Früchten vorkommenden Farbstoffe indentificiert werden darf. Wenngleich die Lage des Absorptionsstreifens des vorliegenden Farbstoffes nun um ein geringes von dem abweicht, welchen andere rote Farbstoffe von Blüten und Früchten, die unter dem Namen Carotin zusammengefafst werden, gaben, so erlaubt diese Thatsache doch nicht, ihn mit diesem Carotin als vollständig identisch zu bezeichnen. Indessen sprechen die bei der Verseifung auftretenden Produkte und das Verschwinden des Absorptionsstreifens nach der Verseifung einerseits für eine nahe Verwandtschaft mit dem Carotin; andererseits findet dadurch die Be-

[1]) Nach Angstroem.

hauptung, dafs die Farbstoffe der Blüten und Früchte Cholesterinester der Fettsäuren seien, eine neue Stütze.

Das Auftreten eines höheren Alkoholes bei der Verseifung des Farbstoffes ist soeben erwähnt worden. Ob dieser allein mit den ebenfalls bei der Verseifung auftretenden Säuren in dem Farbstoffe enthalten ist, oder ob noch andere niedrigere Alkohole, speziell das Glycerin in demselben vorkommen, mufste von besonderem Interesse sein. Deshalb wurden die bei der Verseifung des Farbstoffes und bei der Abscheidung der Fettsäuren sich ergebenden wässrigen Mutterlaugen speziell auf Glycerin nach bekannten Methoden untersucht. Es traten indessen trotz einer wiederholten Reinigung durch eine Äther-Alkoholmischung noch immer so unreine Produkte auf, welche einen unzweifelhaften Nachweis des Glycerins ungemein erschwerten, dafs schliefslich eine Reinigung durch Destillation unter vermindertem Drucke aus einem Luftbade vorgenommen werden mufste. Das Destillationsprodukt, welches allerdings nur aus einigen Tropfen bestand, gab aber nunmehr sowohl durch die Kupfer- als auch durch die Acroleïnreaction unzweifelhaften Aufschlufs über die Anwesenheit des Glycerins. Es mufs indessen besonders darauf hingewiesen werden, dafs die Menge des Glycerins im Verhältnisse zu der in Arbeit genommenen Menge des zu untersuchenden Körpers eine äufserst geringe war. Aus den im Obigen niedergelegten Resultaten dürfte als besonders beachtenswert hervorgehoben werden:

1. Alkaloid. Der alkaloidartige Körper, welcher bei der Untersuchung der Früchte von Capsicum annuum in Spuren auftritt, ist nicht als normaler Bestandteil der Früchte zu betrachten, sondern ist ein Zersetzungsprodukt, welches mehr oder weniger beim Lagern der Früchte oder auch während der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien entsteht.

2. Der scharfschmeckende Stoff, das sogenannte „Capsaicin" charakterisiert sich in seinem Verhalten gegen Alkalien, alkalische Erden und gegen Salze anderer Metalle als eine amorphe Säure, (Harzsäure) welche mit einem roten Farbstoffe innig gemischt ist. Wenngleich eine Beseitigung dieses Farbstoffes weder durch Tierkohle noch durch andere Hülfsmittel erreicht werden konnte, so mufs doch vorerst unentschieden bleiben, ob die Moleceln der Säure in einem chemischen Zusammenhange mit demselben stehen, oder ob

die rote Farbe nur einer gelegentlichen Beimengung des in grofser Menge in den Früchten vorhandenen Farbstoffes zuzuschreiben ist.

3. Die Frucht enthält mit dem scharfen Stoffe innig gemengt freie Fettsäuren, die als Oelsaure, Stearinsäure und Palmitinsäure charakterisiert wurden.

4. Farbstoff. Obschon der rote Farbstoff mit der als Carotin bezeichneten Verbindung nicht vollständig identifiziert werden konnte, so sprach doch das Resultat, welches bei der Verseifung desselben erzielt wurde, für die bereits früher aufgestellte Behauptung, dafs die Farbstoffe der Blüten und Früchte als Cholesterinester der Fettsäuren, anzusprechen sind.

Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

(Eingegangen den 1. 2. 1892.)

1. Zur Kenntniss der Nebenalkaloide der Belladonna.

Erste Mitteilung.

Soweit bis jetzt bekannt ist, sind in dem Rohbelladonnin (der Mutterlauge, welche bei der Atropindarstellung kein krystallisierbares Alkaloid mehr liefert) Atropamin, Belladonnin und Hyoscin, ferner deren Zersetzungsprodukte Tropin und Pseudotropin, sowie Tropasäure und deren Derivate, Atropa- und Isatropasäure nachgewiesen.

Aus den einschlägigen Arbeiten geht hervor, dafs zuerst Lübekind[1]) als Belladonnin ein aus Atropa belladonna gewonnenes, aber unreines und nicht näher charakterisiertes Alkaloid bezeichnete, während Hübschmann[2]) mit diesem Namen die im Rohatropin enthaltene, gelbe, harzige, die Krystallisation erschwerende Substanz belegte. Kraut[3]) versteht unter Belladonnin ein bisweilen im käuflichen Atropin vorkommendes Alkaloid, welches durch Einwirkung von siedendem Barytwasser nicht oder doch viel weniger leicht als Atropin gespalten wird; auf Grund des Analysenmaterials kommt er zu der Formel $C_{18}H_{25}NO_4$ und später zu $C_{17}H_{23}NO_3$. Buchheim,[4])

[1]) Lübekind, Arch. Pharm. 18, p. 75.
[2]) Hübschmann, Schweiz. Zeitschr. Pharm. 1858, p. 128.
[3]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 148, p. 236; Ber. XIII., p. 165.
[4]) Arch. f. experim. Pathol. 1876, p. 472.

welcher zuerst gröfsere Mengen dieses Alkaloids in den Händen hatte, beschreibt dasselbe als ein harzartiges, gelbes Pulver, das beim Kochen mit alkoholischem Kali, aber nicht bei Anwendung von Barytwasser in Tropin und Belladonninsäure zerfällt; das saure Spaltungsprodukt soll weder mit der Tropa- noch Atropasäure identisch sein.

Später haben Ladenburg und Roth[1]) aus einem Rohbelladonnin, das ihnen von der Firma Gehe & Co. zur Verfügung gestellt war, nach dem Kochen mit Alkalien eine bei etwa 242° siedende Base isoliert, die dem Pseudotropin zwar ähnlich ist, aber nicht damit identisch sein soll. Da das Platinsalz (vergl. weiter unten) dieser Base die Zusammensetzung eines Oxytropins hatte und als saure Spaltungsprodukte nur Tropasäure und deren Derivate Atropa- und Isatropasäure erhalten waren, so nehmen die genannten Forscher in den Abfalllaugen ein Oxyatropin als präexistirend an. Merling,[2]) welcher bald darauf seine Untersuchungen über dieses Alkaloid (dasselbe war ebenfalls aus einem Rohbelladonnin der Firma Gehe & Co. isoliert) veröffentlichte, beschreibt dasselbe als einen gelblichen, in der Kälte harten und spröden, bei Wasserbadtemperatur sich verflüssigenden Firniss, welcher in Äther und Chloroform leicht, in kaltem, sowie in heissem Wasser sehr schwer löslich ist; die Base selbst soll die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NO_2$ haben und bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser in Tropin und Isatropasäure (neben anderen amorphen Säuren) zerfallen.

Gleichzeitig hat Merling aus dem bezeichneten Rohbelladonnin eine Base isoliert, welche mit der von Ladenburg und Roth aufgefundenen identisch ist, von Tropin und Pseudotropin aber verschieden sein soll.

Später hat Dürkopf[3]) aus einem Rohbelladonnin nach Entfernung der aus Hyoscyamin etc. bestehenden Verunreinigungen mit Hülfe des Goldsalzes beträchtliche Mengen Hyoscin (15 bis 20 %) isoliert; auf Grund dieser Thatsache hält Dürkopf den Nachweis für erbracht, dafs die Base, welche Ladenburg und Roth in den Händen gehabt haben, Pseudotropin gewesen sei. Auch dieses Rohbelladonnin stammte, wie mir Herr Dr. Dürkopf auf eine Anfrage mitteilt, aus

[1]) Ladenburg. und Roth, Ber. XVII., pag. 152.
[2]) Merling, Ber. XVII., p. 381.
[3]) Dürkopf, Ber. XXII., p. 3183.

der Fabrik von Gehe & Co. Schon damals hat Dr. Dürkopf eine aus meiner Fabrik stammende Abfalllauge auf Hyoscin hin untersucht, aber darin dieses Alkaloid nicht nachweisen können.

Demnach mufste man annehmen, dafs in dem sog. Rohbelladonnin von Gehe & Co. Abfalllaugen verschiedener Abstammung vereinigt waren. Neuerdings gelang es Hesse[1]), sowohl aus einem von ihm selbst dargestellten Rohatropin, als auch aus den dabei verbleibenden Mutterlaugen ein Alkaloid zu isolieren, welches sich vorteilhaft durch krystallisationsfähige Salze von der bisher aus dem Rohbelladonnin gewonnenen Base auszeichnete. Hesse konnte nachweisen, dafs sich dieses als Atropamin bezeichnete Alkaloid beim Kochen mit Barytwasser, Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in eine andere Modifikation überführen lässt und zwar soll diese mit der von Merling erhaltenen Base $C_{17} H_{21} NO_2$ identisch sein: Bei der Spaltung des Atropamins bezw. dessen Modifikation, des Belladonnins, erhielt Hesse neben einem Säuregemenge (darunter auch Atropasäure) nicht wie Merling Tropin, sondern Pseudotropin. In Anbetracht der grofsen Mengen von Atropinlaugen, die mir zur Verfügung stehen, erschien es der Mühe wert, meinerseits selbständige Versuche auf diesem Gebiete zu machen und die erhaltenen Resultate in meinen Berichten zu veröffentlichen.

Bei der Atropindarstellung wurde als sekundäres Produkt das Auftreten einer Base bemerkt, welche sich besonders durch die grosse Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze auszeichnete und die sich, um es gleich vorweg zu sagen, mit dem Apoatropin identisch erwies.

Die eingehende Untersuchung dieses Alkaloids hat Thatsachen ergeben, die sich zum Teil nicht mit den bisher über die Nebenalkaloide von Atropa belladonna bekannt gewordene Resultaten vereinigen lassen.

Geschichtliches. Durch Behandlung von Atropin mit Salpetersäure erhielt Pesci[2]) eine Base, welche sich durch einen Minder-

---

[1]) Hesse, Apotheker-Zeitung 1890, Nr. 30, Ann. Chem. Pharm. 261. pag. 87 u. briefliche Mitteilung.

[2]) Pesci, Gazz. chim. 11, p. 547; 12, pag. 287. Beilstein, 2. Aufl. III. p. 481.

gehalt von 1 Mol. Wasser von dem Ausgangsmaterial unterschied. Dieselbe Base, wenn auch nicht in reinem Zustande, wurde von Ladenburg[1]) synthetisch durch wiederholtes Abdampfen von atropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure erhalten und Atropatropeïn genannt.

Die wenigen Angaben, welche sich in der Literatur über dieses Alkaloid finden, liefsen eine eingehendere Untersuchung wünschenswert erscheinen.

Das Apoatropin scheidet sich aus Äther in schönen, wohl ausgebildeten Krystallen ab, welche in Äther und Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind. Schmelzpunkt 60—62°.

I. 0,1580 g lieferten 0,4365 g Kohlensäure und 0,1138 g Wasser
II. 0,1265 g „ 0,3490 g „ „ 0,0920 g „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{21}NO_2$	I.	II.
C = 75,27	75,34	75,24%
H = 7,75	8,00	8,06%

Das Chlorhydrat lässt sich aus seiner wässrigen Löfung durch Chlornatrium aussalzen; es bildet weifse, glänzende, wasserfreie Blättchen, die bei 237—239° schmelzen und in kaltem Wasser mäfsig schwer löslich sind.

I. 0,1666 g lieferten 0,4031 g Kohlensäure und 0,1150 g Wasser
II. 0,1417 g „ 0,3444 g „ „ 0,0970 g „
III. 0,3515 g gaben 0,1688 g Chlorsilber.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{17}H_{21}NO_2HCl$	I.	II.	III.
C = 66,34	65,99	66,28%	
H = 7,15	7,66	7,60%	
Cl = 11,54			11,87%

Das Bromhydrat bildet lange, bei 230° schmelzende Nadeln, welche sich in weifse, glänzende Blättchen umlagern und in kaltem Wasser nur schwer lösen. Eine etwa 3,7 prozentige Lösung bewirkte keine Ablenkung der Polarisationsebene.

0,3344 g gaben 0,1814 g Bromsilber

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{21}NO_2 . HBr$.	
Br = 22,78	23,08%

Das Jodhydrat scheidet sich auf Zusatz von Jodkalium zu der wässrigen Lösung des Chlorhydrats in kleinen, weilsen Nadeln

[1]) Ladenburg. Ann. Chem. Pharm. 217, p. 102.

ab. Durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser erhält man gut ausgebildete Krystalle.

Das Goldsalz bildet lange, feine, gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und bei 110 — 111° schmelzen.

I. 0,1280 g lieferten 0,1565 g Kohlensäure und 0,0420 g Wasser
II. 0,1377 g „ 0,1667 g „ „ 0,0480 g „
III. 0,1065 g „ 0,1299 g „ „ 0,0367 g „
VI. 0,1973 g hinterliefsen 0,0627 g Gold.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_{17} H_{21} NO_2 . HCl Au Cl_3$	I.	II.	III.	IV.
C = 33.38	33,34	33,01	33,26 %	
H = 3,60	3,64	3,87	3,82 %	
Au = 32,17				31,78 %

Das Platinsalz bildet gelblichweifse, glänzende, wasserfreie Schüppchen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind und bei 212—214° unter Zersetzung schmelzen.

0,1496 g hinterliefsen 0,0303 g Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17} H_{21} NO_2 HCl)_2 Pt Cl_4$	
Pt = 20,41	20,25 %

Das Quecksilbersalz bildet in Wasser mäfsig lösliche, atlasglänzende Blättchen, welche bei etwa 115° sintern und sich bei höherer Tempereratur allmählich zersetzen.

0.3783 g lieferten 0,1534 g Schwefelquecksilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17} H_{21} NO_2 . HCl . Hg Cl_2$	
Hg = 34,66	34,94 %

Das Zinndoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Zinnchlorür zu der Lösung des Chlorhydrats in weissen, atlasglänzenden Blättchen ab, welche in heissem Wasser leicht löslich sind.

Das Chromat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumbichromat zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrats in goldgelben, glänzenden Blättchen ab, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Das Pikrat scheidet sich zunächst in amorphen Flocken ab, welche sich rasch in Krystalle umwandeln; es bildet gelbe, verfilzte, in kaltem Wasser nur schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 166—168°.

Wenn man die Eigenschaften der Apoatropinsalze mit den entsprechenden Verbindungen des Atropamins vergleicht, so mufs man zu der Ueberzeugung kommen, dafs beide Körper identisch sind.

Schmelzpunkte des:
Atropaminchlorhydrat 236°
„ bromhydrat 230°
„ Goldsalz 112°

Schmelzpunkte des:
Apoatropinchlorhydrat 237—239°
„ bromhydrat 230°
„ Goldsalz 110—111°

Der einzige, ermittelte Unterschied beruht in dem Umstand, dafs es Hesse nicht gelungen ist, das Atropamin krystallinisch zu erhalten.

Zersetzung des Apoatropins.

Weitere Aufschlüsse über diese Alkaloide mufste die Untersuchung der Spaltungsprodukte des Apoatropins geben.

Es wurde zunächst versucht, diese Base durch Einwirkung von Kalilauge bei Wasserbadtemperatur zu zersetzen; es zeigte sich jedoch, dafs das Apoatropin so gut wie gar nicht angegriffen wurde. Glatt und vollständig erfolgt die Spaltung, wenn man alkoholische Kalilauge anwendet. Aus dem Reaktionsprodukte wurde nach dem Verjagen des Alkohols die Spaltungsbase durch Chloroform und nach dem Ansäuern die Spaltungssäure durch Äther ausgezogen.

Die Chloroformlösung wurde mittelst Kaliumkarbonat getrocknet und nach dem Abtreiben des Lösungsmittels der Rückstand destilliert. Dieser siedete von Anfang bis zu Ende bei 227—229° und erstarrte im Kühlrohr zu einer weissen Krystallmasse.

Das Platinsalz scheidet sich aus Wasser in wohlausgebildeten Krystallen ab, welche nach vorgehender Schwärzung bei 201° schmelzen; denselben Schmelzpunkt hatte unter den gleichen Bedingungen Tropinplatin.

Das Goldsalz bildet gelbe, federförmig vereinigte Krystalle, welche den Schmelzpunkt des Tropingolds (206°) zeigen.

I. 0,1181 g lieferten 0,0853 g Kohlensäure und 0,0409 g Wasser.
II. 0,1916 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0785 g Gold.

Berechnet für:	Gefundee:	
$C_8H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$	I.	II.
C = 19,96	19,70 %	
H = 3,32	3,84 %	
Au = 40,88		40,97 %

Der Siedepunkt der Base, sowie die Eigensnhaften des Gold- und Platinsalzes sprechen zweifellos dafür, dafs in der Spaltungsbase Tropin vorliegt.

Hier wäre zunächst ein Hauptunterschied zwischen dem Atropamin und dem Apoatropin zu constatieren. Hesse hatte bekanntlich die Base, welche er durch Zersetzung seines Alkaloids mittelst Barytwasser oder Salzsäure erhielt, für Pseudotropin angesprochen und zwar auf Grund der Schmelzpunkte des Platin- und Goldsalzes. Nach Hesse's Beschreibung krystallisiert das Platinsal zder Spaltungsbase wasserfrei und schmilzt bei 186°; das Goldsalz bildet kleine, glänzende, konzentrisch gruppierte Blättchen, welche unter Zersetzung bei 195—198° schmelzen.

Ich kann nun den indirekten Beweis bringen, dafs die Hesse'sche Spaltungsbase sicher nicht mit dem Pseudotropin identisch ist.

Um die aus dem Apoatropin erhaltene Spaltungsbase direkt mit dem Pseudotropin vergleichen zu können, wurde solches durch Spaltung von Hyoscin dargestellt. Die Base siedete glatt bei 241—243° (uncorr.), während Ladenburg 240—242° angiebt.

Das Platinsalz schmilzt nach vorhergehender Schwärzung bei 211—213° unter Zersetzung und enthält Krystallwasser.

I. 0,4020 g verloren nach 6 stündigem Trocknen bei 102 bis 106° 0,0100 g Wasser.

II. 0,5918 g verloren nach 6 stündigem Trocknen bei 102—106° 0,0140 g und nach abermaligem 6 stündigem Erhitzen bei 118 bis 120° noch 0,0005, im ganzen also 0,0145 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_8H_{15}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2 H_2O$	I.	II.
für 1 H_2O = 2,47 Proz.	2,48	2,45 Proz.

Die Platinbestimmungen, welche von dem so getrockneten Salz gemacht wurden, ergaben einen zu niedrigen Platingehalt.

I. 0,1898 g hinterliefsen nach dem Glühen 0,0515 g Platin.
II. 0,1368 g „ „ „ „ 0,0372 g „

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_8H_{15}NO \cdot HCl)_2 PtCl_4 + H_2O$	I.	II.
Pt = 27.41	27,13	27,18 Proz.

Ein Versuch, das Salz bei noch höherer Temperatur (150°) zu trocknen, mufste als mifslungen bezeichnet werden, da scheinbar Zersetzung eintrat.

Diese Hartnäckigkeit des Pseudotropinplatins, sein Krystallwasser festzuhalten, erklärt auch, warum Ladenburg und Roth sowie auch Merling den Platingehalt des Pseudotropinplatins aus Rohbelladonnin zu niedrig gefunden und deshalb die wahre Natur dieser Base nicht erkannt haben. —

Nach Liebermann[1]) soll neuerdings das Pseudotropinplatin 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Untersuchung der Spaltungssäure.

Die Säure, welche in ätherischer Lösung mittelst Chlorcalcium getrocknet wurde, hinterblieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als weifse, krystallinische Masse. Dieselbe wurde in wässerigem Alkohol gelöst und schied sich daraus in weifsen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 105—106° ab. Die Säure mufste nach allen ihren Eigenschaften als Atropasäure angesprochen werden.

0,1775 g lieferten 0,4742 g Kohlensäure und 0,0922 g Wasser.

Berechnet für: $C_9H_8O_2$	Gefunden:
C = 72,97	72,89 Proz.
H = 5.40	5,76 Proz.

Durch die vorstehende Untersuchung wird der Nachweis erbracht, dafs das Atropamin mit dem Apoatropin identisch ist und dafs die in dem Rohbelladonnin der Firma Gehe & Co. vorkommende Base vom Siedepunkt 242° nichts anderes ist als Pseudotropin.

In welcher Beziehung aber das Apoatropin zu dem Belladonnin im engeren Sinne steht, das läfst sich heute noch nicht entscheiden; ich behalte mir vor, in einer späteren Abhandlung auf diese Frage zurückzukommen.

---

[1]) Liebermann, Ber. 24, pag. 2336.

Über die Gehaltsbestimmung des Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich.

Von Prof. Dr. Karl Seubert in Tübingen.

(Eingegangen den 2. III. 1892.)

Die Pharmacopoea Germanica, Editio altera, von 1882 hatte für sieben offizinelle Eisenpräparate eine maßanalytische Gehaltsbestimmung vorgeschrieben und zwar für das metallische Eisen in den Formen des Ferrum pulveratum und Ferrum reductum, sowie für krystallisirtes und entwässertes Ferrosulfat mittelst der Chamäleonmethode, für zwei Ferriverbindungen und Ferrum carbonicum saccharatum aber auf jodometrischem Wege. Das Arzneibuch für das Deutsche Reich, die dritte Ausgabe der Deutschen Pharmakopöe, führt nur noch sechs Eisenpräparate auf, welche maßanalytisch auf ihren Eisengehalt zu prüfen sind und zwar nunmehr ausschließlich jodometrisch. Es sind dies die schon in der früheren Ausgabe enthaltenen Ferriverbindungen Ferrum oxydatum saccharatum und Liquor Ferri acetici, zu denen sich neu Ferrum citricum oxydatum hinzugesellt, ferner Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und von Ferrosalzen Ferrum carbonicum saccharatum, während die Gehaltsbestimmung von Ferrum sulfuricum und Ferrum sulfuricum siccum in Wegfall gekommen ist. Die wesentlichste Änderung haben die Vorschriften zur Prüfung der beiden Formen des metallischen Eisens erfahren, insofern hier von der Chamäleonmethode zur jodometrischen übergegangen wurde. Als eine grosse Verbesserung ist es zu bezeichnen, daß von der lästigen Zerstörung der organischen Substanz im Ferrum carbonicum saccharatum und Ferrum oxydatum saccharatum durch Glühen Abstand genommen wurde, und nunmehr beide, wie auch das neu hinzugekommene Ferrum citricum, unmittelbar in Säuren gelöst werden. Dadurch fällt auch das Aufnehmen des Glührückstandes in Salzsäure und die Oxydation dieser Lösung mit Kaliumchlorat fort, eine Operation, welche namentlich auch bezüglich der völligen Austreibung des freien Chlors ein ge-

schicktes und sorgfältiges Arbeiten verlangte. Die Oxydation des in der Lösung von Ferrum carbonicum saccharatum enthaltenen Ferrosalzes geschieht nach der neuen Vorschrift mit Kaliumpermanganat, ebenso jene der Lösungen von Ferrum pulveratum und Ferrum reductum. Von weiteren Abänderungen der betreffenden Vorschriften ist zu erwähnen, dafs hinsichtlich der Concentration der Lösungen bestimmtere Angaben gemacht sind, und dafs die Digestion von „einer Stunde in gelinder Wärme" durch eine solche von „einer halben Stunde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme" ersetzt ist.

Bei Ausführung der Gehaltsbestimmung im Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich wurden nun im hiesigen Laboratorium wiederholt sehr ungenaue Resultate erhalten, obschon streng nach der gegebenen Vorschrift verfahren wurde. Die gleiche Wahrnehmung ist wohl auch anderwärts schon gemacht worden; ich möchte mir aber gestatten, im Nachfolgenden über eine Anzahl von Versuchen kurz zu berichten, in denen ich diesen Gegenstand näher verfolgt habe.

1. Ferrum pulveratum.

Die Resultate der Titrierung fielen hier stets um mehrere (bis zu 8 und 9) Prozente zu niedrig aus.

Nach Vorschrift des Arzneibuchs soll 1 g gepulvertes Eisen in etwa 25 cc verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100 cc verdünnt werden. 10 cc der letzteren, entsprechend 0,1 g der Eisenprobe, sind nun zunächst behufs Überführung des Ferrosulfates in Ferrisalz mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen bleibenden Rötung zu versetzen. Nach dem Arzneibuch*) ist hierunter eine Kaliumpermanganatlösung (S. 346) zu verstehen, welche durch Auflösen von 1 Teil Kaliumpermanganat in 1000 Teilen Wasser zu bereiten ist. Der Wirkungswert derselben berechnet sich aus der Proportion:

$$\underset{315{,}34}{2\,KMnO_4} : \underset{559}{10\,Fe} = 1 : x;\quad x = 1{,}773.$$

welche aus der bekannten Reaktionsgleichung

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H\,O$$

abgeleitet ist.

*) Vgl. Vorrede S. X, Ziffer 4

1 Liter der officinellen Kaliumpermanganatlösung entspricht mithin 1,773 g Eisen, oder 1 cc = 0,001773 g.

Zur Oxydation von 0,1 g chemisch reinem Eisen wären mithin erforderlich $\frac{0,1}{0,001773} = 56,41$ cc der officinellen Chamäleonlösung, für ein Präparat von 98 Proz. Eisengehalt aber $\frac{0,098}{0,001773} = 55,28$ cc.

Das Gesammtvolum der Lösung steigt hierdurch mindestens auf 10 + 55,3 = 65,3 cc.

Nach freiwillig eingetretener oder durch Zusatz einiger Tropfen Weingeist bewirkter Entfärbung soll sodann mit 1 g Kaliumjodid versetzt und eine halbe Stunde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäfse stehen gelassen werden.

Wurde nun nach Ablauf dieser Zeit das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung titriert, so blieb der Verbrauch der letzteren stets hinter dem zu erwartenden zurück und nach ganz kurzer Zeit trat wieder Bläuung der als Indicator zugesetzten Jodzinkstärkelösung ein, um auf Zusatz von Natriumthiosulfatlösung zu verschwinden und bald darauf wieder zu erscheinen. Dieses Spiel wiederholte sich mehrmals und deutete darauf hin, dafs bei der angegebenen Verdünnung und Zusatz von nur 1 g Jodkalium die Reaktion zu langsam verläuft, um schon nach einer halben Stunde ihr Ende erreicht zu haben. Die unten anzuführenden Versuche beweisen, dafs dies in der That der Fall ist.

Mustert man die Vorschriften des Arzneibuchs zur jodometrischen Prüfung der Eisenpräparate hinsichtlich des Verhältnisses zwischen dem Volum der Lösung und ihrem Gehalt an Jodkalium, so zeigt sich, dafs dasselbe ein ziemlich stark wechselndes ist. Wir finden nämlich vorgeschrieben bei

Liquor Ferri acetici: 2 cc des Präparats, 1 cc Salzsäure, 20 cc Wasser, 1 g Kaliumjodid, also 1 g des letzteren in 23 cc oder 4,35 in 100 cc.

Ferrum citricum oxydatum: 0,5 g Präparat in 2 cc Salzsäure und 15 cc Wasser gelöst, 1 g Kaliumjodid, also 1 : 17 cc oder 5,9 in 100 cc.

Ferrum oxydatum saccharatum: 1 g Präparat, 5 cc Salzsäure, 20 cc Wasser, 0,5 g Kaliumjodid, d. h. 0,5 in 25 cc oder 2,0 in 100 cc.

Ferrum pulveratum: 10 cc Lösung, etwa 54 cc Kaliumpermanganatlösung, 1 g Kaliumjodid, also 1 : 64 cc oder 1,56 : 100 cc.

Ferrum reductum: 10cc Filtrat, 10cc verdünnte Schwefelsäure, etwa 50cc Kaliumpermanganatlösung, 1 g Kaliumjodid, also 1 : 70 oder 1,43 : 100cc.

Ferrum carbonicum saccharatum: 1 g Präparat gelöst in 10cc verdünnter Schwefelsäure, etwa 60cc Kaliumpermanganatlösung, 1 g Kaliumjodid, also auch 1 : 70 oder 1,43 : 100cc.

Die betreffenden Concentrationen sind also: 4,35 — 5,9 — 2,0 1,56 — 1,43 — 1,43 Jodkalium auf je 100cc Lösung. Die Natur und Menge der Säure ist hierbei jedenfalls auch von Einfluſs und zwar wird die Salzsäure stärker beschleunigend wirken als die Schwefelsäure. Thatsache ist, daſs die nach den erstgenannten drei Vorschriften erhaltenen Resultate ganz befriedigend, die nach den drei letzten gewonnenen aber sehr ungenügend ausfallen.

Zur Prüfung der verschiedenen Vorschriften wurden Lösungen von entsprechendem Eisengehalt dargestellt und unter genauer Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen titriert.

Als Eisenlösung diente eine Auflösung von Eisenchlorid von nahezu 1 Proz. Gehalt an Eisen; derselbe wurde durch Fällung mit Ammoniak und Wägung als Eisenoxyd gewichtsanalytisch genau ermittelt.

I. 10cc*) lieferten 0,1454 g Fe_2O_3, entspr. 0,10180 g Fe;
II. 10cc „ 0,1455 g Fe_2O_3, „ 0,10187 g Fe.

Die Lösung enthielt somit im Kubikcentimeter 0,01018 g Eisen als Eisenoxydsalz.

Für Ferrum citricum oxydatum, Ferrum oxydatum saccharatum und Liquor Ferri acetici ergab sich, daſs nach der Vorschrift des Arzneibuchs das vorhandene Eisen mit genügender Genauigkeit gefunden wird; eine Vermehrung des Jodkaliums mit gleichzeitiger Herabminderung der Temperatur hatte das gleiche Ergebnis. Von den in dieser Richtung unternommenen Versuchen sei hier nur als Beispiel eine Reihe angeführt, welche in Spalte I genau die Bedingungen aufweist, wie sie für die Titrierung von Ferrum citricum oxydatum vorgeschrieben sind; in II und III sind einige Abänderungen vorgenommen worden.

*) Alle Abmessungen der Eisenlösungen geschahen mittelst einer zuverlässigen Bürette.

	I	II	III
Eisenchloridlösung	10	10	10 cc
Wasser	5	5	5 cc
Salzsäure	2	2	2 cc
Kaliumjodid	1 g	2 g	3 g
Zeitdauer der Einwirkung	30′	30′	30′
Temperatur	35—40°	15°	15°
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung	18,20	18,15	18,20 cc
Eisen gefunden	0,10192	0,10164	0,10192
Eisen vorhanden	0,1018	0,1018	0,1018

Die Menge des gefundenen Eisens entspricht in allen drei Fällen sehr nahe der vorhandenen; der Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung berechnet sich aus letzterer zu 0,1018 : 0,0056 = 18,18cc, die Differenzen zwischen dieser Zahl und den abgelesenen Volumen fallen innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen. Ein gleich befriedigendes Resultat wurde bei entsprechender Prüfung der Vorschriften zur Untersuchung von Ferrum oxydatum saccharatum und Liquor Ferri acetici erhalten.

Als nächstliegende Ursache für die ungenügende Genauigkeit der anderen Versuchsergebnisse kam, wie gesagt, die stärkere Verdünnung der betreffenden Lösungen in erster Linie in Betracht.*) Es wurden deshalb einige Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob unter den Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Reaktion durch Verdünnungen, wie sie hier in Frage kommen, schon meſsbar beeinflufst wird. Dieselben fielen in bejahendem Sinne aus; wie die nachstehende kleine Tabelle zeigt, war nach Ablauf der ersten halben Stunde bei keiner der Proben die Umsetzung ganz vollendet, der Verbrauch an $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung hatte sich aber bei 30cc Gesammtvolum bis auf 0,28cc dem berechneten genähert, bei 70cc Volum bis auf 0,48cc, bei 120cc nur bis auf 1,08cc. Eine nach 12 Stunden wiederholte Prüfung ergab die gleichmäfsige Vollendung der Reaktion in allen drei Proben.

*) Vgl. C. Mohr, Liebig's Annalen 105, S. 53.

	I	II	III
Eisenchloridlösung	10	10	10 cc
Verdünnte Salzsäure	10	10	10 cc
Wasser	10	50	100 cc
Kaliumjodid	1,0	1,0	1,0 g
Zeitdauer der Einwirkung	30′	30′	30′
Temperatur	15°	15°	15°
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung	17,9	17,7	17,1 cc
Nach 12 Stunden weitere	0,3	0,5	1,1 cc
Gesammtverbrauch	18,2	18,2	18,2 cc
Berechnet	18,18	18,18	18,18

In einer weiteren Versuchsreihe wurde nun bei gleichbleibendem Volum die Menge des Jodkaliums, sowie die der Säure variirt. Versuchstemperatur und Zeitdauer der Einwirkung aber gleichmäfsig gehalten. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

	I	II	III	IV	V	VI
Eisenchloridlösung	10	10	10	10	10	10 cc
Verdünnte Schwefelsäure	2,5	5,0	10	20	10	20 cc
Wasser	42,5	40	35	25	35	25 cc
Kaliumjodid	1	1	2	2	3	3 g
Zeitdauer der Einwirkung	30′	30′	30′	30′	30′	30′
Temperatur	14°	14°	14°	14°	14°	14°
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung	15,0	15,55	17,9	18,0	18,2	18,25cc
Berechnet	18,18	18,18	18,18	18,18	18,18	18,18cc
Differenz	— 3,18	— 2,63	— 0,28	— 0,18	+ 0,02	pl. 0,07cc

Es zeigte sich also nur bei Anwendung von 3 g Jodkalium auf 55 cc Lösung die Reaktion nach einer halben Stunde vollendet, bei 2 g hatte sie sich ihrem Ende immerhin schon stark genähert, bei 1 g aber war sie ganz erheblich zurückgeblieben. Deutlich erkennbar ist namentlich im letzteren Falle der beschleunigende Einfluſs der freien Säure; es ist dies hier deshalb hervorzuheben, weil nach der Vor-

schrift des Arzneibuchs die zu titrierende Eisenlösung sogar noch weniger als 2.5 cc freier Säure auf 10 cc enthält, da 1 g Eisen unter Zufügen von etwa 25 cc verdünnter Schwefelsäure auf 100 cc Lösung zu bringen und hiervon 10 cc ohne weiteren Zusatz von Säure zu titrieren sind.

Es wurde ferner eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, in welchen bei gleicher Menge von Jodkalium die Menge der Eisenlösung, der Säure, sowie in einem Versuche auch das Gesammtvolum der Lösung und die Versuchsdauer abgeändert wurde. Die Ergebnisse waren die folgenden:

	I	II	III	IV	V	VI
Eisenchloridlösung	10	8	5	10	10	10 cc
Verdünnte Schwefelsäure	5	5	5	10	5	2,5 cc
Wasser	45	47	50	40	85	47,5 cc
Gesammtvolum	60	60	60	60	100	60 cc
Kaliumjodid	3	3	3	3	3	3 g
Zeitdauer der Einwirkung	30′	30′	30′	60′	30′	30′
Temperatur	15°	15°	15°	15°	15°	15°
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung	18,2	14,42	9,25	18,15	17,85	18,05 cc
Berechneter Verbrauch	18,18	14,54	9,09	18,18	18,18	18,18 cc
Differenz	+ 0,02	— 0,12	+ 0,16	— 0,03	— 0,33	— 0,13 cc

Auch hier macht sich in den Versuchen II und V die stärkere Verdünnung, in VI die geringe Menge freier Säure durch eine Ver-

	I	II	III
Kaliumjodid	1	2	3 g
Salzsäure	5	5	5 cc
Wasser	20	20	20 cc
Temperatur etwa	15°	15°	15°
Zeitdauer der Einwirkung	30′	30′	30′
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung	0,15	0,23	0,32 cc
Weitere Einwirkung	48 h	48 h	48 h
Gesammtverbrauch an $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung	0.6	1.2	1,8 cc

zögerung der Umsetzung bemerkbar; der Mehrverbrauch von 0,16 cc in Versuch III ist wohl durch eine freiwillige Oxydation der Lösung zu erklären, die infolge nicht ganz dichten Schlusses des Stopfens stattfand. Dafs Jodwasserstofflösungen von der Concentration der hier in Frage kommenden in der That schon merklich zur Oxydation an der Luft neigen, zeigen die direct angestellten Versuche, in welchen die betreffenden Lösungen in offenen Erlenmeyer'schen Bechern an der Luft stehen blieben. (Tabelle siehe vorstehend.)

Die Mengen des nach Verlauf einer halben Stunde frei gewordenen Jodes sind nicht unerheblich; sie verhalten sich für einen Zusatz von Jodkalium im Verhältnifs 1 : 2 : 3 annähernd wie 1 : 1,5 : 2; nach Ablauf von weiteren 48 Stunden aber zeigten sie gleichfalls das Verhältnifs 1 : 2 : 3.

In verschlossenen Flaschen ist nun freilich die Oxydation eine weit geringere, aber, wie mir in dieser Richtung angestellte Versuche zeigten, immerhin noch nachweisbar; namentlich aber neigen die bei der Titrierung von Eisensalzen mit Jodkalium entstandenen Lösungen von Ferrosalzen sehr stark zur Wiederoxydation, wie schon die nach erfolgter Entfärbung durch Thiosulfat stets nach einiger Zeit wieder eintretende Bläuung derselben zeigt. Es macht sich dieser Fehler um so stärker geltend, je gröfser die Concentration der Lösung, je länger die Versuchsdauer und je höher die Temperatur während derselben ist, was durch die Versuche bestätigt wird.

	I	II	III	IV	V	VI
Lösung v. Ferrum pulver.	10	10	10	10	10	10 cc
Verdünnt. Schwefelsäure	—	—	5	10	10	10 cc
Kaliumpermanganatlös.	57	56,5	56,2	54,5	54,8	54,6 cc
Kaliumjodid	1	3	3	1	3	3 g
Zeitdauer d. Einwirkung	30′	30′	30′	30′	30′	30′
Temperatur	35—40°	14°	17°	33—40°	33—40°	33—40°
$^1/_{10}$n-Natriumthiosulfat .	16,0	17,55	17,6	15,8	17,4	17,35 cc
Eisen gefunden	0,08960	0,09828	0,09856	0,08848	0,09744	0,09716
Eisen vorhanden . . .	0,09837	0,09837	0,09837	0,09651	0,09651	0,09651
Differenz in Proz. . . .	— 8,77	— 0,09	+ 0,19	— 8,03	+ 0,93	+ 0,65

Aus der Zahl der mit verschiedenen Präparaten von Eisenpulver ausgeführten Versuche gebe ich vorstehende wieder, welche genügen

werden, die Unzulänglichkeit des Verfahrens des Arzneibuchs darzuthun und zu zeigen, dafs eine Vermehrung des Jodkaliumgehaltes der Lösung dem Übelstande abhilft.

Der Gehalt des zu den Versuchen I bis III dienenden Eisenpulvers war gewichtsanalytisch zu 98,37 Proz. gefunden worden:

10 cc der Lösung, enthaltend 0,1 g des Präparats, lieferten 0,1405 g Fe_2O_3, entsprechend 0,09837 g oder 98,37 Proz. Eisen.

Das zu den Versuchen IV bis VI verwendete Eisenpulver wurde nur mafsanalytisch auf seinen Eisengehalt geprüft und zwar mittelst einer Chamäleonlösung von annähernd der gleichen Concentration wie die offizinelle. Der genaue Titer derselben wurde auf Normalsalz eingestellt und ergab 1 cc = 0.001736 g Eisen.

10 cc der Lösung erforderten in zwei übereinstimmenden Versuchen je 55,5 cc Kaliumpermanganat und enthielten somit 55,5 × 0,001736 = 0,096515 g oder 96,51 Proz. Eisen.

Nach dem Verfahren des Arzneibuchs waren also in Präparat I 89,60 statt 98,37 Proz., in II 88,48 statt 96,51 Proz. Eisen gefunden worden, mithin 8,77, bezw. 8,03 Proz. zu wenig. Die etwas zu hohen Resultate in V und VI erklären sich aus der höheren Versuchstemperatur, sowie aus dem Umstande, dafs die Gehaltsbestimmung mittelst Kaliumpermanganat leicht ein wenig zu niedrig ausfällt.

Hinsichtlich der bei den jodometrischen Eisenbestimmungen einzuhaltenden Temperatur läfst die Vorschrift des Arzneibuchs an Bestimmtheit zu wünschen übrig, indem sie die Digestion „bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme“ ausführen läfst. Streng genommen ist also eine untere Grenze nicht normiert und so könnte beispielsweise die gewöhnliche Mitteltemperatur darunter verstanden werden; gemeint ist allerdings wohl eine nahe bei 40° liegende Temperatur. Die annähernd genaue Einhaltung derselben hat für die pharmazeutische Praxis immerhin einige Unbequemlichkeit; entweder mufs als Bad ein sehr grosses Wasserquantum von 40° zur Anwendung kommen, dessen Temperatur während der Versuchsdauer von einer halben Stunde nicht erheblich sinkt, oder die Temperatur wird durch Heizung des Wasserbades auf dieser Höhe erhalten, in welchem Falle eine stete Überwachung nöthig wird. Weit bequemer ist aber die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur, wie sie auch von

E. Schmidt und Partheil*) empfohlen wird; bei einstündiger Versuchsdauer und Zusatz von 3 g Jodkalium ist die Umsetzung hier eine vollständige, während die Gefahr einer Wiederoxydation des Eisenjodürs eine geringere ist als bei erhöhter Temperatur.

Zum Abschluſs dieser Versuche wurde noch eine Versuchsreihe durchgeführt, in welcher der Einfluſs der Menge des Jodkaliums, der freien Säure, der Zeitdauer und Temperatur der Einwirkung klar hervortritt; die jodometrischen Resultate wurden durch die Gewichtsanalyse kontroliert und mit jenen der Chamäleonmethode verglichen.

I. Gewichtsanalyse. 10 cc der Lösung von 1 g Ferrum pulveratum auf 100 cc lieferten 0,1417 g Fe_2O_3, entsprechend 0,09921 g oder 99,21 Proz. Eisen.

II. Mittelst Kaliumpermanganat. Der Titer der angewandten Chamäleonlösung (1 : 1000) wurde sowohl gegen Normalsalz als auch jodometrisch festgestellt:

1,0406 g Normalsalz mit 0,14866 g Eisen brauchten 84,7 cc Chamäleonlösung, woraus sich als Titer berechnet 1 cc = 0,001755 g Eisen.

50 cc der gleichen Chamäleonlösung wurden in angesäuerte Jodkaliumlösung eingetragen; das ausgeschiedene Jod brauchte in zwei übereinstimmenden Versuchen zu seiner Bindung 15,71 cc $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung**), entsprechend 15,71 × 0,00559 g = 0,08779 g Eisen, woraus sich der Titer berechnet zu 0,08779 : 50 = 0,001756 g Eisen, also fast identisch mit dem aus dem Normalsalz abgeleiteten.

8,0 cc der Eisenlösung erforderten zur Oxydation 45,1 cc Kaliumpermanganatlösung, entsprechend 45,1 × 0,001756 = 0,079196 g oder 98,99 Proz. Eisen.

10,0 cc der gleichen Lösung verbrauchten 56,5 cc Kaliumpermanganatlösung, entsprechend 56,5 × 0,001756 = 0,099 214 g oder 99,21 Proz. Eisen.

Die Resultate der jodometrischen Bestimmung sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

---

*) Apotheker-Zeitung 1890, S. 55.

**) Die Thiosulfatlösung wurde mit reinem, im Vacuum sublimierten Jod verglichen und die erforderliche kleine Umrechnuns an dem abgelesenen Volum angebracht; die in dieser Versuchsreihe gebrauchten Atomgewichte sind die genauen und auf H = 1 bezogenen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Lösung von Ferrum pulveratum . .	10	10	10	10	10	10	10 cc
Verdünnte Schwefelsäure	—	10	—	10	—	10	10 cc
Kaliumpermanganatlösung	56,6	56,6	56,6	56,6	56,6	56,6	56,6 cc
Kaliumjodid	1,0	1,0	3,0	3.0	3,0	3,0	3,0 g
Zeitdauer der Einwirkung	30′	30′	30′	30′	1 h	1 h	1 h
Temperatur	40°	40°	40°	40°	15°	15°	15°
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung . . .	16,45	16,7	17,6	17,85	17,6	17,75	17.8 cc
Eisen gefunden	0,09196	0,09335	0,09835	0,09974	0,09835	0,09918	0,09946
Eisen vorhanden	0,09921	0,09921	0,09921	0,09921	0,09921	0,09921	0,09921
Differenz	— 0,00725	— 0,00586	— 0,00086	+ 0,00053	— 0,00086	— 0,00003	+ 0,00025
Abweichung in Prozenten	— 7,25	— 5,86	— 0,86	+ 0,53	— 0,86	— 0,03	+ 0,25

Die günstigsten, hinsichtlich ihrer Genauigkeit völlig befriedigenden Versuche sind VI und VII, in welchen 3 g Jodkalium bei Anwesenheit von freier Säure in einstündiger Versuchsdauer bei gewöhnlicher Temperatur einwirkten. In IV läfst die erhöhte Temperatur das Resultat zu hoch ausfallen, in I, III und V zeigt sich gegenüber den Versuchen II, IV, VI und VII ein Zurückbleiben der Reaktion infolge von Mangel an freier Säure. Ganz ungenügend sind auch hier wieder die Versuche I und II mit nur 1 g Kaliumjodid.

Es braucht hier wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, dafs durch eine Verminderung des Volums der Lösung, wie sie durch Anwendung einer konzentrirteren Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation des Eisens erzielt würde, sich der gleiche Erfolg erreichen liefse, wie durch eine Vermehrung des Jodkaliums*) Die Kaliumpermanganatlösung 1 : 1000 des Arzneibuchs ist überhaupt für viele Zwecke unbequem stark verdünnt, insofern sie entweder die Anwendung sehr kleiner Eisenmengen oder ein mehrmaliges Nachfüllen der Bürette notwendig macht.

2. Ferrum reductum.

Zur Titrierung des im Ferrum reductum in metallischem Zustande enthaltenen Eisens soll das letztere zunächst durch Digestion mit Quecksilberchlorid in Lösung gebracht und, nach erfolgter Oxydation durch Kaliumpermanganat, jodometrisch bestimmt werden. Da diese Titrierung in annähernd gleicher Concentration und unter Verwendung der gleichen Menge Jodkalium ausgeführt werden soll, wie bei Ferrum pulveratum, so war zu erwarten, dafs sie auch unter der gleichen Fehlerquelle leide wie jene, was in der That auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, zutrifft.

Zunächst aber sei hier auf einen Fehler näher eingegangen, der sich in die betreffende Vorschrift des Arzneibuchs eingeschlichen hat und dieselbe bei genauer Befolgung des Wortlauts bekanntermafsen ganz unbrauchbar macht.

Es heifst nämlich daselbst (S. 122): „1 g (Ferrum reductum) werde mit 50cc Quecksilberchloridlösung während einer Stunde im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt“ u. s. w. Unter „Quecksilberchloridlösung“ ist aber hier offenbar die in der Reagentien-

*) E. Schmidt und Partheil verwenden eine fünffach stärkere Chamäleonlösung neben 2 g Jodkalium und einem Zusatz an freier Salzsäure. (Apoth.-Ztg. 1890, S. 55.)

tabelle des Arzneibuchs auf S. 348 aufgeführte zu verstehen[1]), welche 1 Teil Quecksilberchlorid in 19 Teilen Wasser gelöst enthält. Das spezifische Gewicht derselben bei 15° beträgt 1,045, 50 cc entsprechen also 52,25 g und enthalten 2,613 g Quecksilberchlorid. Die zwischen metallischem Eisen und Quecksilberchlorid verlaufende Reaktion wird meist dahin gedeutet, dafs sich hierbei Quecksilberchlorür bildet und Eisenchlorür in Lösung geht, entsprechend der Umsetzungsgleichung:[2])

$$\text{I.}\quad \underset{56}{Fe} + 2\,HgCl_2 = FeCl_2 + \underset{1 \times 271}{Hg_2Cl_2}.$$

Hiernach wären zur Lösung von 1 g metallischem Eisen erforderlich, nach der Proportion

$$56 : 542 = 1 : x;\ x = 9{,}681,$$

9,681 g Quecksilberchlorid; das Arzneibuch lässt statt deren nur 2,613 g oder 27,0 Proz. dieser Menge zusetzen, es könnten also nie mehr als 27 Proz. Eisen in dem Präparate gefunden werden, vorausgesetzt, dafs die Reaktion in der That nach vorstehender Gleichung verläuft.

Eine zweite Möglichkeit aber ist, dafs die Reduktion des Quecksilberchlorids bis zur Bildung von metallischem Quecksilber vor schreitet, entsprechend der Gleichung:

$$\text{II.}\quad \underset{56}{Fe} + \underset{271}{HgCl_2} = FeCl_2 + Hg.$$

In diesem Falle ist natürlich zur Lösung von 1 g Eisen nur halb so viel Quecksilberchlorid erforderlich als nach Gleichung I, also 4,84 g, von welcher Menge die 2,613 g der Vorschrift des Arzneibuchs 54,0 Proz. betragen. Es können also bei genauer Einhaltung der Vorschrift höchstens 54 Proz. metallisches Eisen selbst in einem völlig reinen Präparate gefunden werden. Der Versuch ergab für den Verlauf der Reaktion im Sinne der Gleichung II eine vollständige Bestätigung.

1 g reduziertes Eisen wurde mit genau 50 cc einer sehr sorgfältig bereiteten Quecksilberchloridlösung von der Stärke der offizinellen eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert und die Lösung nach dem Erkalten auf 100 cc gebracht. 10 cc des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates zeigten sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff völlig frei von Quecksilber; nach Vertreibung des Gases und

---

[1]) Vergl. Vorrede S. X, Ziffer 4.
[2]) Vergl. E. Schmidt, Lehrb. d. Pharm. Chem. I. S. 720; Hager, Fischer und Hartwich, Kommentar z. Arzneib. I. S. 654.

Oxydation des Eisenchlorürs wurde mit Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd gewogen.

10cc der Lösung, entsprechend 0,1 g des Präparates, lieferten so 0,0770 g Eisenoxyd, entsprechend 0,05391 g oder 53,91 Proz. metallischem Eisen in dem Präparate, während, wie weiter unten gezeigt wird, der wirkliche Gehalt daran 94,80 Proz. betrug. Die gefundene Menge von 53,91 stimmt mit der aus Gleichung II berechneten von 54,0 Proz.

Ein anderes Präparat wurde in entsprechender Weise behandelt, jedoch war hier auf Abwägen des Quecksilberchlorids und Messen seiner Lösung keine besondere Sorgfalt verwendet worden, sodafs dieselbe etwas zu reichlich zugefügt war.

10cc des Filtrates ergaben, wie oben behandelt, 0,0830 g Eisenoxyd, entsprechend 0,05811 g oder 58,11 Proz. Eisen, während der wirkliche Gehalt 96,13 Proz. betrug.

Das bei Abfassung des Artikels Ferrum reductum des Arzneibuchs hinsichtlich der Menge des zuzufügenden Quecksilberchlorids vorgekommene Versehen ist dadurch erklärlich, dafs man die Vorschrift der Pharm. Germ. Ed. II zur Grundlage nahm. Dort waren allerdings auch nur 50cc Quecksilberchloridlösung von gleicher Concentration vorgeschrieben, aber auf nur 0,3 g Ferrum reductum und für diese völlig ausreichend, wenigstens unter Zugrundlegung von Gleichung II, während nach I höchstens 89,97 Proz. Eisen in Lösung gehen konnten.

Es wurde nun je 1 g der obigen Eisenpräparate mit 50cc Wasser übergossen und je 5 g grob gepulvertes Quecksilberchlorid zugefügt, also ein geringer Überschuss über die theoretisch erforderliche Menge von 4,84 g. Die Einwirkung begann unter lebhafter Wärmeentwickelung und nach ganz kurzer Zeit liefs sich erkennen, dafs in der That eine Reduktion zu metallischem Quecksilber stattfand, denn dasselbe vereinigte sich zum gröfsten Teile beim Umschwenken zu einem grofsen Tropfen. Nach einstündigem Erwärmen wurde auf 100cc gebracht und filtriert. Das Filtrat enthielt noch Quecksilberchlorid, ein Beweis dafür, dafs keine nennenswerte Bildung von Quecksilberchlorür stattgefunden hatte, da in diesem Falle kein Quecksilber mehr in der Lösung vorhanden sein konnte.

Nach Entfernung des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff wurde auch hier das Eisen als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Es ergab sich nunmehr:

Präparat I. 10cc lieferten 0,1354 g Fe_2O_3, entsprechend 0,0948 g oder 94,80 Proz. Eisen, statt der früher gefundenen 53,91.

Präparat II. 10cc lieferten 0,1373 g Fe_2O_3, entsprechend 0,09613 g oder 96,13 Proz. Eisen.

In zwei weiteren Versuchen wurde das Eisen in dieser Lösung auch massanalytisch bestimmt und zwar nach der Chamäleonmethode mittelst einer Kaliumpermanganatlösung von der Konzentration der offizinellen (1 : 1000). Der Titer derselben war durch Einstellung auf Normalsalz gleich 0,001739 gefunden worden, gegenüber dem theoretischen von 0,001773.

10cc der Eisenlöung verbrauchten 55,2 cc Kaliumpermanganatlösung, entsprechend 55,2 × 0,01739 = 0,09599 g oder 95,99 Proz. Eisen. 7cc der gleichen Lösung verbrauchten 38,6cc Kaliumpermanganatlösung, entsprechend 38,6 + 0,001739 = 0,67125 g oder 95,89 Proz. Eisen.

Statt 58,11 Proz., wie früher gefunden, enthielt also das Präparat 96 Proz. Eisen in metallischem Zustande.

Es wurde nun ein Teil der mit 5 g Quecksilberchlorid erhaltenen Lösung des Präparates I jodometrisch geprüft.

	I	II
Lösung von Ferr. reduct. . . .	10	10 cc
Verdünnte Schwefelsäure . . .	10	10 cc
Kaliumpermanganatlösung . .	53,9	54 cc
Kaliumjodid	1	3 g
Zeitdauer der Einwirkung . .	30′	30′
Temperatur	35—40°	35—40°
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung .	15,6 cc	17,08 cc
Eisen gefunden	0,08736	0,09565 g
„ vorhanden	0,09480	0,09480 g
Differenz in Prozenten	— 7,44	+ 0,85

Mit nur 1 g Jodkalium wurden demnach nur 87,36 Proz. statt 94,80, mithin 7,44 Proz. zu wenig, mit 3 g Jodkalium 95,65, also 0,85 Proz. zuviel gefunden, letzteres wohl eine Folge der erhöhten Versuchstemperatur.

3) Ferrum carbonicum saccharatum.

Nach Vorschrift des Arzneibuchs wurde 1 g des Präparats „in 10 cc verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Rötung und darauf mit 1 g Kaliumjodid versetzt.“ Zur Oxydation des in 1 g Ferrum carbonicum saccharatum von 10 Proz. Eisengehalt enthaltenen Eisens sind theoretisch enforderlich 0,1 : 0,001773 = 56,4 cc der Chamäleonlösung des Arzneibuchs: in Wirklichkeit wird man wohl stets ungefähr 60 cc derselben zusetzen, bis die „vorübergehend bleibende“ Rötung erreicht ist, d. h. bis die Farbe des Kaliumpermanganats nur noch langsam verschwindet. Das Gesamtvolum der Lösung steigt hierdurch auf etwa 10 + 60 = 70 cc, d. h. eine Verdünnung, bei welcher, wie schon oben gezeigt, 1 g Jodkalium zur Vollendung der Umsetzung in der Zeit von einer halben Stunde und bei etwa 40° Wärme nicht mehr ausreicht. Nachstehender Versuch bestätigt dies auch für den gegebenen Fall. In einem käuflich bezogenen Präparate wurde zunächst durch Glühen im Tiegel, Befeuchten des Rückstandes mit Salpetersäure und abermaliges Glühen das Eisen gewichtsanalytisch bestimmt.

0,3655 g des Präparats lieferten 0,0455 g Eisenoxyd, entsprechend 0,03186 g oder 8,69 Prozent Eisen.

Je 1 g des Präparats wurde ferner in 10 cc verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit 60 cc der offizinellen Kaliumpermanganatlösung versetzt und sodann die eine Probe mit 1 g Kaliumjodid eine halbe Stunde bei etwa 40°, die andere mit 3 g Kaliumjodid eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur digeriert.

Das Ergebnis war das nachstehende:

	I	II
Ferrum carbon. sacchar. . . .	1,0	1,0 g
Verdünnte Schwefelsäure . . .	10	10 cc
Kaliumpermanganatlösung . .	60	60 cc
Kaliumjodid	1	3 g
Zeitdauer der Einwirkung . .	30′	1 h
Temperatur	35—40°	15°
$^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung .	14,45	15,50 cc
Eisen (in g) gefunden	0,08092	0,08680
„ (in Proz.) „	8,09	8,68
„ „ vorhanden . . .	8,69	8,69

Das Resultat des zweiten Versuches weicht von dem Ergebnis der Gewichtsanalyse nur um 0,01 Proz. ab, während in Versuch I nach der Vorschrift des Arzneibuchs 0,6 Proz. zu wenig gefunden wurden.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung läfst sich dahin zusammenfassen, dafs die Vorschriften des Arzneibuchs zur jodometrischen Gehaltsbestimmung von Ferrum pulveratum, Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum unbrauchbar sind, ganz abgesehen von dem bei Ferrum reductum unterlaufenen Versehen. Brauchbare Resultate werden erhalten, wenn statt 1 g Kaliumjodid durchweg 3 g zugefügt werden; bei Ferrum pulveratum ist aufserdem noch die Zugabe von 10 cc verdünnter Schwefelsäure zu der abgemessenen Probe von 10 cc der Lösung zu empfehlen. Statt halbstündiger Erhitzung auf nahezu 40° erscheint eine einstündige Digestion bei gewöhnlicher Temperatur zweckmäfsig. Auf 1 g Ferrum reductum sind mindestens 5 g Quecksilberchlorid anzuwenden.

Schliefslich drängt sich die Frage auf, ob es nicht einfacher wäre, für Ferrum pulveratum und Ferrum reductum wieder zur Chamäleonmethode zurückzukehren, da hier doch zunächst Oxydulsalzlösungen erhalten werden, die in jedem Falle mit Kaliumpermanganatlösung austitriert werden müssen. Zudem ist die Titerstellung der Chamäleonlösung mittelst Normalsalz eine sehr einfache und rasch ausführbare und für die hier vorliegenden praktischen Zwecke genügend genau.

Schwarzer Phosphor.

Von
F. A. Flückiger.

(Eingegangen den 1. 2. 1892.)

Die früheste bezügliche Beobachtung, welche zu meiner Kenntnis gelangt ist, findet sich in dem für jene Zeit bemerkenswerten Buche C. W. Boeckmann's, marggräflich badischen Lieutenant's: Versuche über das Verhalten des Phosphorus in verschiedenen Gasarten, Erlangen, 1800, Seite 297. Das Kapitel VII., Versuche über das Verhalten des Phosphors im Ammoniakgas, enthält die Wahrnehmung, dafs sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Phosphor im Sonnenscheine ein gelbes bis bräunlich schwarzes Pulver bilde. Der Verfasser hat dieses nicht weiter untersucht.

L. J. Thenard[1]) gab an, dafs geschmolzener, auf mehr als 50° erhitzter Phosphor bei rascher Abkühlung schwarz werde; durch erneute Schmelzung und langsame Abkühlung erhalte man wieder farblosen Phosphor. Diese Versuche, behauptete Thenard, könnten nahezu beliebig oft wiederholt werden, Angaben, welche jedoch von keiner Seite Bestätigung gefunden haben.

Thenard hielt auch dafür, dafs Kohlenstoff im Phosphor vorhanden sei und ihm rote Farbe verleihe; möglich, dafs dieser Beobachter schon die sogenannte amorphe Modifikation des Phosphors vor sich hatte.

H. A. Vogel,[2]) der sich damals in Paris aufhielt, prüfte ebenfalls die Frage, ob der Phosphor Kohlenstoff enthalte und bewies, dafs dieses nicht der Fall ist; es giebt ja überhaupt keine Verbindung jener beiden Elemente. — Vogel leitete unter anderem Ammoniakgas über geschmolzenen Phosphor, welcher sich hierbei dunkel färbte: „Phosphor in einer Glocke voll Ammoniakgas „in das Sonnenlicht gestellt, wird schwarz, und der Phosphor ver„mag, indem er sich mit dem Ammoniak verbindet, das Gas voll„ständig zu verschlucken."

---

[1]) Annales de chimie 81 (Paris 1812) 109 und 85 (1813) 326, auch in Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 6. Auflage, herausgegeben von K. Kraut. I (Heidelberg 1872) 103; ferner Wurtz, Dictionnaire de Chimie IV (Paris 1874) 954.

[2]) Annales de chimie 85 (1813) 225; Gilbert's Annalen der Physik 45 (Leipzig 1813) 73 und 48 (1814) 375; Auszug in Gmelin's Handbuch der anorgan. Chemie, 6. Auflage, herausgegeben von Kraut I, 526.

Vogel untersuchte ferner die „Wirkung der Sonne auf Phosphor, der in Ammoniakgas verschlossen ist“ und bemerkte, dafs die Schwärzung namentlich dann bald eintrat, wenn er den Phosphor in geschmolzenem Zustande dem Ammoniak darbot. Das schwarze Pulver hielt sich unter Ammoniakflüssigkeit unverändert, an der Luft wurde es bald gelblich, erhitzt brannte es mit schwacher Flamme. Bei Luftabschlufs geglüht wurde das Pulver, zunächst ohne Schmelzung, rot. In noch höherer Temperatur trat doch Schmelzung ein; Phosphor sublimirte und Ammoniak ging in die Vorlage über. Auch beim Übergiefsen mit Ätzlauge beobachtete Vogel Ammoniakentwickelung. In Salpetersäure löste sich das Pulver, indem sich Phosphorsäure bildete.

R. Wild[3]) beobachtete bei der Aufbewahrung von gewöhnlichem Phosphor unter Wasser, dafs sich einzelne Stücke vollkommen schwärzten, während andere sich „stockfleckig“ zeigten. Die sammetschwarzen Teile liefsen sich abbürsten und waren nach einigen Tagen in ein weifslich graues Pulver übergegangen. Die schwarze Substanz erwies sich als eine Verbindung von 35,8 Teilen Phosphor mit 64,2 Teilen Eisen, also der Formel Fe P entsprechend, Andere Beobachter[4]) haben das Phosphoreisen nicht schwarz, sondern nur grau oder bläulich grau erhalten. 1863 habe ich[5]) gewöhnlichen Phosphor mit Ammoniak im geschlossenen Glase erhitzt und dabei die Bildung eines sehwarzen Wandbeleges bemerkt, den ich für Phosphoroxydammoniak erklärte, aber nicht weiter untersuchte.

Blondlot[6]) behauptete, dafs es ihm gelungen sei, Phosphor in der von Thenard angegebenen Art in die schwarze Modifikation überzuführen und diese wieder farblos zu erhalten. In einem zweiten Aufsatze[7]) untersuchte Blondlot das Verhalten des Phosphors zu Ammoniak, weil Vogel hierauf die zuerst von Thenard beobachtete Schwärzung des Phosphors zurückführe.

(Fortsetzung in Heft 3.)

---

[3]) Archiv der Pharmacie 129 (1854) 262.

[4]) Gmelin, Anorg. Chemie 6. Auflage, III (1875) 323.

[5]) Wittstein, Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie XII (München 1863) 332 und daraus im Jahresberichte der Chemie 1863, 173.

[6]) Journal de Pharmacie et de Chimie I (1865) 407, Comptes rendus de l'Académie des Sciences 60, 830; Jahresbericht der Chemie 1865, 134.

[7]) Journal de Pharm. IX (1869) 9; Archiv der Pharmacie 190 (1869) 107.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [4]

Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco.

200] **Um zu räumen.**

Santoninzeltchen.

2,50 3,50 4,50 Mk.

franco, incl Kiste, bei 1—2 Mille,

Melsungen. **B. Braun.**

Cataplasma artificiale

empf. **A. & L. Volkhausen,** Apoth.,

Elsfleth a. d. W. [199]

1 St. 0,12 M. 100 St. 11 M. 500 St. 50 M. Prob. grat. u. fr. z. Diensten.

Blutegel frisch, haltbar u. saugfähig. 105 St. 5 M., 60 St. 3,50 M. fr. Grössere Mengen billiger.

Schween & Schroeder, Hamburg. [593

Säurefest, nonporöse u. solide sind die extra gewalzten Decken von

Linoleum auf Recepturtische

hellbraun mit griech. Borde, sowie [718]

Linoleum vor Recepturtische

mit bunten Dessins und griech. Borde.

Beide nach Maass angefertigt.

Alleinverkauf durch die

Engl. Linoleum-Agentur

44 King William Str. London E C.

u. 38 Rosenbergstr. Stuttgart.

Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Rhein- u. Moselweine,

eigenes Wachstum.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker

in Edenkoben.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz.

Leb. **Reptilien, Samen** etc., **Insecten,**

Madagascar!

Phanerog, Cryptogamen, richtig bestimmt.

Frische **Orchideen,** auch **Riesenorch. Lissochil. gigant.** Liste fr. geg. 30 Pf. in deutschen Briefm. w. bei Bestellg. retour. Liste üb. Thiere dito. **Aloën** etc. etc. Anfrag. bitte m. Rückporto.

F. Sikora,

Naturalist, Ambanarivo.

Madagascar via Marseille.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40

Berlin, C.

Fabrik und Lager

von

Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas,** wie alle Neuheiten.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 34** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die

Abgabe starkwirkender Arzneimittel

mit erläuternden Anmerkungen

Preis 30 Pf.

Arzneimittel

welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich **(Pharmacopoea Germanica, editio III.)** nicht enthalten sind.

Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge

aus dem

Arzneibuch für das Deutsche Reich,

von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch

von **Th. Pusch.**

Preis: je 50 Pfg.

(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen

zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe

Preis 15 Pfg.

Tabelle

enthaltend die

grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.

Preis 25 Pfg.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230, Heft 3.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 10. Mai 1892.

INHALT.

Seite

F. A. Flückiger, Schwarzer Phosphor 161

E. Merck, Terpinhydrat aus Eucalyptusöl 169
(Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.)

W. Kubel, Über die Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd 173

H. Beckurts, Beiträge zur Kenntnis des Anemonins 182
(Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig.)

Ernst Schmidt, Über Scopolamin 207

Johannes Weber, Über das ätherische Oel der Blätter von Cinnamomum ceylanicum 232
Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Eingegangene Beiträge.

H. Wedemeyer, Über bleisaures Calcium und seine Verwendung zur Aschenanalyse.

W. Kwasnik, Über das ätherische Oel von Lindera sericea.

(Geschlossen den 30. April 1892.)

Anzeigen.

Diese Zeitschrift erscheint, in der Regel monatlich einmal, in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang ℳ 12.—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaction

Herrn Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig,

alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an das

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

Berlin SW. 12, Zimmer-Strafse No. 3/4,

einzusenden.

Von meiner Untersuchung hatte Blondlot, wie es scheint, keine Kenntnis; er gelangte gleich mir zu dem Schlusse, dafs ein schwarzes Pulver auftritt, wenn man Ammoniak auf gewöhnlichen Phosphor einwirken läfst, während der rote Phosphor bei gleicher Behandlung unverändert bleibt. An dem schwarzen Phosphor nahm Blondlot im wesentlichen Eigenschaften der roten Form wahr: an der Luft wird der schwarze Phosphor gelb, indem er Ammoniak verliert. Aufs neue mit Ammoniak befeuchtet, schwärzt sich das gelbe Pulver, nach Blondlot, wieder.

Durch einen kurzen Bericht von P. Schützenberger im Wurtz'schen Dictionnaire de Chimie, I (1869) 216, auf meine Angaben aufmerksam geworden, wandte sich auch A. Commaille[8]) der Frage zu und bestätigte meine Beobachtungen im wesentlichen, untersuchte jedoch nicht sowohl das feste, schwarze Produkt, als vielmehr die bei Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor entstehenden Gase, hauptsächlich Phosphorwasserstoff.

In einem späteren Aufsatze[9]) erklärt Blondlot, es sei unrichtig, dafs sich der gewöhnliche Phosphor durch Schmelzung und rasche oder langsame Abkühlung oder Destillation in die schwarze Modifikation überführen lasse, wie er und Thenard angegeben hatten. Doch gelang es Blondlot, eine allerdings nur höchst geringe Menge gewöhnlichen Phosphors umzuwandeln, als er ihn in Berührung mit Quecksilber oder irgend einer, von ihm nicht genannten Quecksilberverbindung (préparation mercurielle quelconque) stundenlang erwärmte. Ein Centigramm bewirkte die teilweise Umwandlung von 50 g Phosphor, also eine, wie man sich damals auszudrücken liebte, katalytische Erscheinung. Blondlot glaubte auch wahrzunehmen, dafs der Sonnenschein die Schwärzung des Phosphors begünstige. Doch handelte es sich immer nur um eine geringe Menge des schwarzen Phosphors, welcher in die farblose Hauptmasse gleichsam eingestreut erschien; die letztere liefs sich mit Schwefelkohlenstoff wegnehmen. 100 g Phosphor lieferten kaum 1 Centigramm der angeblichen schwarzen Modifikation. — Man sieht, dafs eigentlich gar keine Rede von einer Umwandlung des Phosphors

[8]) Journ. de Ph. IX (1869) 326; Archiv der Pharm. 196 (1871) 90; Jahresbericht der Chemie 1869. 22.

[9]) Journ. de Pharm. XI (1870) 447; Jahresbericht der Chemie 1870, 278; Comptes rendus (1870) 856.

ist: bei Wiederholung des Versuches habe ich mich von irgend einem bezüglichen Einflusse des Quecksilbers nicht zu überzeugen vermocht.

Die Frage nach dem schwarzen Phosphor wurde durch Ritter in Nancy auf die richtige Bahn geführt, indem er[10]) zeigte, dafs Arsen im Spiele ist. Nach seiner Vorschrift soll man schwarzen Phosphor erhalten, wenn man das ungefärbte Element geschmolzen unter Lösungen von arseniger Säure, Arsensäure oder arsenhaltiger „phosphatischer" Säure verweilen läfst, was ich nicht bestätigen kann.

Auch Blondlot[11]) gelang es nicht, auf diese Weise schwarzen Phosphor darzustellen; er hielt daran fest, dafs dazu die Mitwirkung des Quecksilbers erforderlich sei und glaubte auch, in jedem Falle Quecksilber in schwarzem Phosphor gefunden zu haben. Dieser Meinung haben sich unter anderen auch Roscoe und Schorlemmer in ihrem trefflichen Lehrbuche der Chemie, I (1877) 394, angeschlossen. Sie dehnen die schwärzende Wirkung des Quecksilbers auch auf „sonstige Metalle" aus, welche sich mit dem Phosphor zu schwarzen Phosphiden vereinigen. Vom Kupfer z. B. sind ja allerdings die schwarzen Verbindungen Cu^6P^2 und Cu^3P^2 ziemlich gut bekannt[12]) und Phosphor, den man in konzentrierter Kupfersulfatlösung aufbewahrt, liefert ebenfalls eine schwarze Substanz.

Aber nicht schwarze Verbindungen des Phosphors stehen in Frage, sondern eine schwarze Modifikation dieses Elementes.

Paul Thenard[13]) endlich schrieb die Schwärzung des Phosphors dem Gehalte an amorphem Phosphor zu.

---

[10]) Journ. de Pharm. XIX (1874) 279; Jahresb. der Ch. 1874, 224; Comptes rendus 78 (1874) 192; Archiv der Pharmaie 206 (1875) 47; Bulletin de la Société chimique de Paris XXI (1874) 151.

[11]) Journ. de Ph. XX (1874) 12. Jahresb. der Ch. 1874, 225; Comptes rendus 78, 1131.

[12]) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 6. Auflage, herausgegeben von Kraut, Bd. III, bearbeitet von Jörgensen, (Heidelberg 1875) 612. — Diese Phosphide erscheinen aber unter Umständen auch silberweifs bis kupferrot.

[13]) Comptes rendus 78 (1874) 1131; Jahresbericht 1874, 225.

Von dem schwarzen Phosphor, den Reichardt[14]) in Händen hatte, giebt dieser Beobachter lediglich an, dafs Arsen darin nicht vorhanden gewesen sei; in gewöhnlichem, nicht gefärbten, Phosphor fand Reichardt hingegen 3,51 Proz. Arsen.

Aufs neue berichtete Paul Thenard über schwarzen Phosphor, den er durch Schmelzung einer gröfseren Menge Phosphor entstehen sah, doch bot nur eine einzelne Stange unter vielen die Erscheinung dar[15]).

Maumené[16]) beobachtete schwarzen Phosphor als er die Destillation von farblosem Phosphor in Wasserstoff ausführte. Da dieses aus Zink und Schwefelsäure entwickelt wurde, so liegt die Vermutung nahe, dafs Arsen mit ins Spiel gekommen sei. Man begreift dann, dafs die schwarze Substanz sich nicht zeigte, als die Destillation in Kohlendioxyd vorgenommen wurde; arsenhaltiger Phosphor konnte in diesem Falle leicht unverändert übergehen.

Den gewöhnlichen Phosphor kann man vollständig in die rote Form verwandeln, aber aus dem Wirrsale der in den vorstehenden Zeilen angeführten Wahrnehmungen, deren Einzelheiten und Deutung heute kaum noch von Interesse sind, läfst sich nur entnehmen, dafs niemand eine Umwandlung des farblosen Phosphors in eine schwarze Modifikation durchgeführt hat. In meiner bezüglichen Notiz habe ich zwar nicht von schwarzem Phosphor gesprochen, aber doch aus gewöhnlichem Phosphor eine schwarze Substanz erhalten und darin Phosphoroxydammoniak vermutet.

Ich fühle mich daher verpflichtet, nochmals auf diese Frage zurückzukommen.

---

[14]) Archiv der Pharm. 209 (1876) 442.

[15]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1882, 2617, aus Comptes rendus 95, 409; Jahresbericht der Chemie 1882, 244.

[16]) Comptes rendus 95 (1882) 653: „La production du phosphore noir a lieu, presque toujours, pour les premières gouttes de phosphore qui distillent dans un courant d'hydrogène: les gouttes suivantes restent incolorées et font disparaître la coloration des premières en les liquéfiant et se mêlant avec elles. L'acide carbonique ne donna pas lieu au même phénomène.“ — Kurz angeführt in Dictionnaire de Chimie par Wurtz, Supplément II (1884—1886) 1254, aus Comptes rendus 95, 653; Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 1882, 2733.

Es versteht sich, dafs bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung von Phosphor auf Ammoniak Phosphorwasserstoff entstehen mufs, dessen Menge abhängig sein wird von den näheren Umständen jener Einwirkung. Meine wenigen früheren Versuche waren im zugeschmolzenen Rohre ausgeführt worden, wobei Explosionen nicht leicht zu vermeiden sind. Der Angriff erfolgt aber kräftig genug, wenn man lose verschlossene Kolben mit Phosphor und Ammoniak vorsichtig im Wasserbade erwärmt oder unter fleifsigem Schütteln dem Sonnenscheine aussetzt. Man wird aufser den verschiedenen Verbindungen des Phosphor mit Wasserstoff auch Ammoniaksalze der Säuren des Phosphors, sowie die Bildung jenes Phosphoroxydammoniaks zu gewärtigen haben, von dem oben S. 95 die Rede war, sofern wenigstens eine solche Verbindung wirklich existiert.

Sie ist von La Verrier[17]) untersucht worden, aber seine Angaben lassen, wie mir scheint, eine andere Deutung zu und sind erneuter Prüfung bedürftig. Man mag ferner bei der gedachten Reaktion auch an die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und Nitrit denken, so wie an die Umwandlung des Phosphors in die rote Modifikation.

Es kam mir aber für jetzt darauf an, den als schwarzen Phosphor bezeichneten Körper kennen zu lernen. Erwärmt man gepulverten Phosphor mit Ammoniak von ungefähr 0,92 spez. Gew. unter fleifsigem Umschütteln, so wird das Pulver allmählich schwärzlich und riecht nach Phosphorwasserstoff. An der Luft sieht es mehr braunrot aus, zeigt nach dem Trocknen an der Luft keine ersichtliche Veränderung und giebt beim Erhitzen leuchtende Ringe aus. Die Farbe des Pulvers mag mit bedingt sein durch die Gegenwart von rotem Phosphor, gelbem Phosphorwasserstoff (P^4H^2 —?) und Arsen. Behandelt man das Pulver aufs neue mit Ammoniak, so wird es immer dunkler, zuletzt nahezu schwarz, indem es sich vermindert. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird hauptsächlich Ammoniaksalze der sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors enthalten; sie giebt mit Silbernitrat einen rein weifsen, amorphen Niederschlag,

[17]) Annales de Chimie et de Physique 65 (1837) 265; Jahresbericht von Berzelius XVIII (1839) 107, 108; Gmelin's in Anmerkung 1 erwähntes Handbuch I. 109, 108, 526. — Unbegreiflich ist Le Verrier's Angabe, dafs das schwarze Phosphoroxydammoniak durch Zugabe von Säuren wieder zu gelbem Oxyd werde.

welcher bald in braun und schwarz übergeht. Aus salpetersaurem Quecksilber (NO^3Hg) wird das Metall ausgefällt, aus Quecksilberchloridlösung wird durch jene Flüssigkeit Calomel, bisweilen auch Quecksilber abgeschieden; in Baryumchlorid oder Calciumchlorid entstehen weisse, in Essigsäure lösliche Niederschläge, wogegen der in Bleizuckerlösung hervorgerufene Niederschlag sich in Essigsäure nicht auflöst. Ammoniakalisches Magnesiumsulfat (Magnesiamixtur) wird durch jene Lösung der Ammoniaksalze nicht getrübt. Dieses Verhalten spricht dafür, dafs hauptsächlich Phosphorigsäuresalz, Phosphit, vorliege. Die fragliche Flüssigkeit lieferte bei vorsichtigem Eindampfen unter gelegentlichem Zusatze von Ammoniak ein Salz von saurer Reaktion, welches im Glasrohre erhitzt unter Schmelzung Ammoniak, dann Phosphorwasserstoff ausgab, der sich zum Teil entzündete. Der saure Rückstand im Glasrohre lieferte, mit Ammoniak neutralisiert, eine Flüssigkeit, welche immer noch in Silbernitrat Reduktion herbeiführte. Einige der Krystalle waren vortrefflich ausgebildet; Herr Dr. L i w e h hatte (im Dezember 1884) die Güte, sie zu untersuchen und mir darüber mitzuteilen, was folgt:

S y s t e m : r h o m b i s c h :

$$a : b : c = 0{,}5306 : 1 : 1{,}5200.$$

B e o b a c h t e t e F o r m e n :

$$c = o\,P\,(001);\ p = P\,(111);\ a = \infty\,\bar{P}\,\infty\,(100).$$

Die ursprünglich wasserklaren, a b e r s e h r l e i c h t v e r w i t t e r n d e n u n d z e r f l i e f s l i c h e n Krystalle haben einen tafelförmigen Habitus durch Vorwalten der Basis $c = o\,P\,(001)$ und zeigen aufser dieser letzteren Fläche stets die Pyramide $p = P\,(111)$. Das Makropinakoid $a = \infty\,\bar{P}\,\infty\,(100)$ ist selten ausgebildet und dann stets sehr uneben.

Eine vollkommene S p a l t b a r k e i t wurde parallel $a = \infty\,\bar{P}\,\infty\,(100)$ beobachtet.

Es wurde gemessen:

$$111 : \bar{1}11 = 115^0\,10'$$
$$111 : 11\bar{1} = 36^0\,16'.$$

Die Krystalle sind optisch positiv. Die Ebene der optischen Axen ist parallel dem Brachypinakoid, und die erste Mittellinie oder Bissectrix fällt zusammen mit der krystallographischen Hauptaxe c.

Eine Platte parallel $c = o\,P\,(001)$ ergab für den spitzen Axenwinkel in Oel

$$2\,Ho = 82^0\,1'\ \text{Na-Linie.}$$
$$= 78^0\,9'\ \text{Li-Linie.}$$
$$= 85^0\,17'\ \text{Th-Linie.}$$

Eine Platte parallel a = $\infty \bar{P}\infty$ (100) ergab für den stumpfen Axenwinkel in Oel

2 He = 106°41′ Na-Linie,
= 109°47′ Li-Linie,
= 103°59′ Th-Linie.

Da der mittlere Brechungsexponent des Oels β = 1.469 bekannt war, so liefs sich der mittlere Brechungsexponent der Substanz β = 1.5224 für Na-Linie berechnen.

Eine Übereinstimmung etwa mit dem Salze von Amat[18]) oder mit den in Gmelin's Handbuche[19]) angeführten Phosphiten des Ammoniaks erscheint hiernach ausgeschlossen.

Meine Krystalle zeigten die oben erwähnten Reaktionen, aber es gelang später nicht wieder, jene rein genug zu erhalten, um bestimmt nachzuweisen, dafs sie ein Phosphit sind. Ihre geringe Beständigkeit war hinderlich und nicht gut ausgebildete Krystalle waren vermutlich ein Gemisch.

Wie schon angedeutet, mufs die Reaktion zwischen Phosphor und Ammoniak ohne Zweifel je nach dem Wechsel der dabei eingehaltenen Bedingungen recht verschiedenartig verlaufen; sicherlich würde sich ein erschöpfendes Studium dieser Frage sehr wohl lohnen.

Es war nicht zu verkennen, dafs um so rascher aus dem farblosen Phosphor das schwarze Pulver erhalten wurde, je kräftiger das Ammoniak einwirkte. Diese Behandlung vollkommen zu Ende zu führen, war die nächst liegende Aufgabe. Indem ich die ammoniakhaltige Flüssigkeit abgofs und immer wieder durch Ammoniak von ungefähr 0,92 sp. Gew. ersetzte, gelang es, allerdings recht langsam, so weit zu kommen, dafs der Geruch der Phosphorwasserstoffes ausblieb, dafs das Pulver sich luftbeständig erwies und sich nicht mehr entzündete oder überhaupt veränderte, wenn man es trocknen liefs. Dieses Pulver nun ist nichts anderes als — Arsen.

Alles in allem zusammengefafst, scheint mir, dafs es einen schwarzen Phosphor nicht giebt, sondern dafs der farblose Phosphor, in freilich nicht auffälliger Weise, Arsen gelöst enthält, sofern

[18]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1887, Referate, S. 774; aus Comptes rendus 105. 809.

[19]) Gmelin — Kraut I, 527.

nämlich bei einer fabrikmäfsigen Darstellung arsenhaltige Schwefelsäure verwendet wird. Indem man mit Hülfe von Ammoniak den Phosphor in Form von Phosphorwasserstoff und von Säuren des Phosphors wegnimmt, legt man das Arsen blos. Wie schon angedeutet, kann hierbei auch die rote Modifikation des Phosphors auftreten und anfangs ein rötliches oder braunes Produkt bedingen, bevor die reine, mehr schwarze Farbe des freien zerteilten Arsens zur Geltung gelangt. Hierauf sind manche Wahrnehmungen früherer Forscher zurückzuführen. Arsen ist von höchst geringer Wirkung auf das Ammoniak: schüttelt man es im geschlossenen Rohre mit wässerigem Ammoniak, so erhält man nur Spuren von Arsenat, aber in der Flüssigkeit, welche bei der Behandlung des Phosphors mit Ammoniak erhalten wird, konnte ich Ammoniumarsenat nicht nachweisen.

Ist das Arsen in Form einer Verbindung in dem Phosphor enthalten, so wäre anzunehmen, dafs sie durch das Ammoniak zersetzt werde. Janowsky[20]) hat mit trockenem Arsenwasserstoff und Phosphortrichlorid in der Kälte eine solche Verbindung erhalten:

$$PCl^3 + AsH^3 = 3\,HCl + AsP.$$

Das Phosphorarsen ist ein hell-rotbraunes, nach dem Trocknen dunkleres, glanzloses Pulver, welches, nach Janowsky, in der That durch Alkalien, namentlich durch Ammoniak zersetzt wird, indem Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, phosphorige Säure, arsenige Säure entstehen, auch wohl Arsen in elementarer Form abgeschieden wird.

In meinen Versuchen habe ich die Bildung von arseniger Säure oder Arsensäure nicht beobachtet, daher vielleicht mit einigem Rechte anzunehmen ist, dafs das Arsen bei der Fabrikation des Phosphors von dessen Dämpfe aufgelöst werde. Diese Annahme wird unterstützt durch die Thatsache, dafs es nicht gelingt, Phosphor und Arsen direkt zu vereinigen, wie nicht nur ich, sondern auch Janowsky gefunden. Als eine wirkliche Verbindung ist das vor langer Zeit von Landgrebe[21]) und von Pelletier[21])

[20]) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1873, 216 — und daraus im Jahresberichte 1873, 230.

[21]) Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, 5. Auflage (Heidelberg 1853) 684, aus Schweigger's Journal für praktische Chemie 60 (1830) 184; auch im Jahresberichte von Berzelius XI (1832) 97.

angegebene Phosphorarsen sicherlich nicht anzuerkennen. Unter den bei der Phosphorfabrikation obwaltenden Umständen werden die beiden Elemente gleichzeitig aus Verbindungen abgeschieden und hierbei mag wohl der Phosphordampf im Stande sein, Arsendampf aufzunehmen, so dafs der feste Phosphor, Dank der vollkommenen Zerteilung, gleichsam Auflösung, des Arsens weder in seiner Durchsichtigkeit, noch in der Farblosigkeit beeinträchtigt, wird, auch vollständig oder nahezu vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich, so wie unverändert destillirbar ist.

Haben die oben angeführten Beobachter, wie es vielleicht scheinen mag, leichter den vermeintlichen schwarzen Phosphor zu gewinnen vermocht, so ist es denkbar, dafs der Phosphor damals reicher an Arsen war, wenn zu dessen Fabrikation eine stärker arsenhaltige Schwefelsäure gedient hatte. Doch ist ja in früheren Zeiten die Säure aus sicilianischem Schwefel dargestellt worden welcher wenig oder kein Arsen zu enthalten pflegt.

Wird arsenhaltiger Phosphor bei Luftzutritt mit Ammoniak behandelt, so unterliegt das Arsen nicht der Oxidation, sondern bleibt in freiem Zustande zurück; es wird hingegen auch in Arsensäure (oder arsenige Säure?) übergeführt, wenn man Salpetersäure anwendet. Diese lässt sich so beschränken, dafs nicht sowohl Phosphorsäure, als vielmehr phosphorige Säure entsteht. Bei genügender Concentration der sauren Flüssigkeit eignet sich die letztere Säure den Sauerstoff der Arsensäure an und das Arsen scheidet sich beim Eindampfen als schwarzes Pulver ab, wie in dem Falle des Ammoniaks. Mit Salpetersäure kann man auf diese Art das Arsen auch aus dem roten Phosphor bloslegen, nicht aber mit Ammoniak, welchem diese Modifikation widersteht.

Mitteilungen aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt.

II. Terpinhydrat aus Eucalyptusöl.

(Eingegangen d. 1. II. 1892.)

Die Darstellung von Terpinhydrat geschieht bekanntlich in der Weise, dafs man Terpentinöl längere Zeit mit Salpetersäure und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen läfst und die sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert.

Es dürfte aber nicht bekannt sein, dafs dasselbe Terpinhydrat unter ähnlichen Bedingungen auch aus dem Eucalyptusöl (sowohl aus Ol. Eucalypt. globuli als auch aus Ol. Eucalypt. australe des Handels) entsteht. Ich habe in dieser Richtung verschiedene Proben von Eucalyptusöl untersucht, welche weiter unten näher beschrieben werden.

Das Terpinhydrat aus Eucalyptusöl krystallisiert aus wässerigem Alkohol in grossen, prachtvoll ausgebildeten, glasglänzenden Krystallen, welche wie das Terpinhydrat aus Terpentinöl nach vorhergehendem Sintern bei 115—116° schmelzen.

Eine 13,6 proz. alkoholische Lösung bewirkte im Decimeterrohr keine Ablenkung der Polarisationsebene. Die Elementaranalyse bestätigte auch, dafs eine Verbindung von der Zusammensetzung des Terpinhydrats vorlag.

0,1744 g lieferten 0,4023 gr. Kohlensäure und 0,1863 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{20} O_2 + H_2 O$	
C = 63,15	62,91 Proz.
H = 11,58	11,87 Proz.

Das von mir erhaltene Terpinhydrat verwandelte sich ferner durch rauchende Jodwasserstoffsäure in eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisieren aus leicht siedendem Petroleumäther gereinigt wird und dann gut ausgebildete, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 77° darstellt. Dieses Terpinhydrat aus Eucalyptusöl zeigt vollkommen das von Wallach (Ann. 230, p. 249,) beschriebene Verhalten.

Das vorstehend Gesagte gilt sowohl für das aus Ol. Eucalypt. globuli als auch für das aus Ol. Eucalypt. australe erhaltene Terpinhydrat.

Es wäre jetzt die Frage zu beantworten, welchen Bestandteilen des Eucalyptusöles das Terpinhydrat seine Entstehung verdankt?

Das Ol. Eucalypt. globuli[1]) besteht der Hauptsache nach aus Cineol (Eucalyptol[2]) und Rechtspinen, das Ol. Eucalypt. australe[3]), das aus Eucalyptus amygdalina gewonnen ist, aus Phellandren und wenig Cineol. Nach Pfaff und Oppenheim (siehe unten) enthält das Ol. Eucalypti australe des Handels Eucalypten.

Die Entstehung des Terpinhydrats aus dem Ol. Eucalypt. globuli läfst sich leicht durch den Pinengehalt dieses Öles erklären, denn nach Wallach[4]) geht dieses Terpen durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in Terpin bezw. Terpinhydrat über.

Schwerer läfst sich die Entstehung des Terpinhydrats aus Ol. Eucalypt. australe erklären.

Pfaff und Oppenheim[5]) haben aus diesem Öl ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das Eucalypten, isoliert. Diese Chemiker betonen ausdrücklich, dafs es ihnen nicht gelungen sei, dieses Terpen in Terpinhydrat überzuführen.

Dafs sich nun das Cineol (Eucalyptol), welches, wie bereits erwähnt, im Eucalyptusöl enthalten ist, bei unseren Versuchen an der Bildung von Terpinhydrat beteiligt hat, scheint ausgeschlossen zu sein, denn ein Versuch, den ich mit vollständig reinem Cineol (Eucalyptol) ausgeführt habe, zeigte unter denselben Umständen (14tägiges Stehen), unter denen das Eucalyptusöl erhebliche Mengen von Terpinhydratkrystallen absonderte, keine Abscheidung von Krystallen[6]).

[1]) Jahn's Ber. XVII, pag. 2943; Wallach und Gildemeister, Ann. Chem. Pharm. 246, pag. 283.

[2]) Über die Mengen des Cineols, welches in dem Oleum Eucalypti globuli vorkommt, finden sich bislang noch keine genaue Angaben; ein Gehalt von 70 Proz., welcher mir früher von verschiedenen Händlern angegeben wurde, scheint nach meinen vorläufigen Versuchen erheblich zu hoch gegriffen zu sein.

[3]) Pfaff und Oppenheim, Ber. VII, pag. 626; Wallach und Gildemeister, Ann. Chem. Pharm. 246, pag. 278.

[4]) Ann Chem. Pharm. 227, pag. 284; vergl. Ber. XXIV., pag. 1542.

[5]) Pfaff und Oppenheim, Ber. VII, pag. 626; Wallach und Gildemeister, Ann. Chem. u. Pharm. 246, pag. 278.

[6]) Erst nach sehr langem (circa 8 Wochen) Stehen konnte auch bei reinem Eucalyptol eine Abscheidung von wenig Terpinhydrat beobachtet werden.

Leider konnten Pfaff und Oppenheim (l. c.) über die Spezies der Familie Eucalyptus, aus welcher das von ihnen untersuchte australische Eucalyptusöl gewonnen war, keine genaue Mitteilung machen. Auch mir war es nicht möglich, sicher festzustellen, welcher Spezies das jetzige Ol. Eucalypti australe entstammt[1]); ich habe daher, um bei meinen Untersuchungen in Bezug auf die Handelsware zu einem besseren Resultate zu gelangen, nicht nur das Öl einer einzigen Bezugsquelle, sondern das ausdrücklich als „Ol. Eucalypti australe" bezeichnete Öl von drei als zuverlässig bekannten Firmen untersucht.

Diese drei Öle zeigten übereinstimmend bei der Behandlung mit Salpetersäure und Alkohol die Abscheidung von Terpinhydratkrystallen, welche, nachdem die Mischung von dem betr. Eucalyptusöl mit Salpetersäure und Alkohol in flache Schalen gegossen war, nach mehrtägigem Stehen eintrat. Unter teilweiser Verharzung und Verdunstung des Eucalyptusöls bildeten sich auf diese Weise schon nach 8 bis 14 Tage langem Stehen des Öls mit der Säure ca. 20 bis 30 g reine Terpinhydratkrystalle aus 1 Kilo der betreffenden Eucalyptusöle.

Bemerken will ich noch, dafs die von mir zur Herstellung von Terpinhydrat verwendeten Proben von Eucalyptusöl folgendes Verhalten zeigten.

Sämtliche Proben hatten eine blafsgelbe Farbe und waren dünnflüssig. Das Ol. Eucalypti globuli war rechtsdrehend (— 2°). Von den drei Proben Ol. Eucalypti australe waren zwei rechtsdrehend (beide — 2.7°) die dritte dagegen linksdrehend (— 4.9°). Das Ol. Eucalypti globuli zeigte ein spez. Gew. von 0.925 bei 15° C. Das spez. Gewicht der drei Proben Ol. Eucalypti australe betrug 0.912, 0.916 und 0,917 bei 15° C.

Die untersuchte Probe von Ol. Eucalypti globuli und die drei Proben von Ol. Eucalypti australe zeigten fast dasselbe Verhalten bei der Siedepunktbestimmung.

Bei der Destillation von 50 g des Öles aus gewöhnlichen Fraktionskolben gingen wenige Tropfen bei ca. 100° C. über, dann stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 168 Grad C., während dessen ca. 8 Proz. überdestillierten und von 168° C. bis 180° C. destillierten ca. 70 Proz. der Gesamtflüssigkeit; der Rest destillierte der Hauptsache nach zwischen 180° und 200° C.

[1]) Aus diesem Grunde werde ich vorläufig in meiner Liste von einer Garantie in Bezug auf die Stammpflanze absehen.

Als zur Abscheidung des vorhandenen Eucalyptols Salzsäuregas in das Ol. Eucalypti globuli eingeleitet wurde, erstarrte dasselbe bald zu einer krystallinischen Masse. Die drei Proben Ol. Eucalypti australe zeigten in dieser Richtung ein ähnliches Verhalten, nur war die Abscheidung der Krystalle weniger stark, indessen war sie doch noch sehr erheblich und man konnte die charakteristische, schön krystallisierte Salzsäureverbindung in reichlicher Menge beobachten.

Bekanntlich haben nun Wallach und Gildemeister (Liebig's Annalen 246, S. 279) aus dem Ol. Eucalypti amygdalinae durch Salzsäure kein Cineol ausscheiden können.

Da man es aber in dem Ol. Eucalypti australe des Handels mit einem Öle zu thun hat, welches nicht ausschliefslich aus Eucalyptus amygdalina, sondern wahrscheinlich aus verschiedenen Spezies gewonnen wird, so erklärt sich das von mir constatierte abweichende Verhalten der Handelsware.

Ich bin zur Zeit damit beschäftigt, die Quantitäten des Cineols, welche in den oben beschriebenen Proben von Ol. Eucalypti australe enthalten sind, festzustellen und werde gleichzeitig eine genaue Prüfung auf Phellandren vornehmen. Die Resultate dieser Untersuchung werde ich in Bälde mitteilen.

Was das zu meinen Untersuchungen verwendete Ol. Eucalypti globuli betrifft, so sei noch erwähnt, dafs ich bei diesem Öle mit Sicherheit für seine Abstammung aus Eucalyptus globulus garantieren kann.

Hier will ich zum Schlufs noch die Resultate anführen, welche P. M. Squire (The Chemist and Druggist 1890, 37, 380, aus Rep. d. Chem. Ztg. 1890. S. 295) früher bei einer Untersuchung von Handelssorten des Eucalyptusöles erhalten hat:

	Handelssorte des Öles.	Spec-Gewicht.	Drehung.	Phellandren-Reaktion.
Ol. Eucalypt. amygd.	a	0,912	+ 12°	Keine Reaktion.
	b	0,909	+ 12°	Desgl.
	c	0,874	— 38°	Starke Reaktion.
	d	0,889	— 24°	Desgl.
	e	0,897	— 30°	Desgl.
	f	0,893	— 31°	Desgl.
	g	0.877	— 120°	Sehr starke Reaktion.
	h	0,874	— 111°	Desgl.
	i	0,909	— 5°	Keine Reaktion.
	Californisches	0,909	+ 17°	Desgl.
	Schimmel	0,915	+ 7°	Desgl.
	Merck	0,904	+ 11°	Desgl.
	Gehe	0,921	+ 4°	Desgl.

Die Drehung wurde im Zeiss'schen Polarimeter festgestellt. Die Phellandrenreaktion hat Squire in der Weise ausgeführt, dafs er das zu untersuchende Öl im Doppelten seines Gewichtes Eisessig löste, und eine gesättigte Lösung von Natriumnitrit hinzufügte. Aus seinen Untersuchungen schliefst Squire, dafs a und b wahrscheinlich Globulusöle seien, welche unter falscher Marke in den Handel gebracht wurden; c, d, e, f seien normale Amygdalinaöle, ebenso g und h; von i glaubt Squire, dafs es das Öl gemischter Blätter sei. Im Anschlufs daran will ich noch bemerken, dafs ich zwei aus Australien stammende Öle des Handels, bezeichnet „Oil oleosa und oil of eucalyptus amygdalina", auf ihr Drehungsvermögen untersucht habe; beide Öle drehten nach links und zwar das Öl von Eucalyptus oleosa um 7,1° (zeigt nur schwache Phellandreureaction) das Öl von Eucalyptus amygdalina um — 70° (mit sehr starker Phellandrenreaction).

Über die Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd

von Apotheker Dr. Kubel.

Eingegangen 2. III. 92.

Wie schon früher von mir nachgewiesen ist, besitzt eine Lösung von Magnesiumacetat in hohem Mafse die Eigenschaft, das Magnesiumoxyd beim Erwärmen zu hydratisieren, wobei ein Teil des Hydrats in Lösung geht. Je nach der Menge der zugesetzten Magnesia usta zu der Acetatlösung entsteht ein dünnerer oder dickerer Brei. Ein dünner Brei aus chlorfreier Essigsäure und Magnesiumoxyd dargestellt, wie schon früher mitgeteilt, findet bei der Chlor- und Cyanbestimmung Verwendung. Ein dickerer Brei aus 1 Kilo einer 20 prozentigen Acetatlösung (spec. Gew. 1.0762) und 40 gr gebrannter Magnesia hergestellt, kommt als Sinodor in den Handel zur Tilgung des Achselhöhlenschweifsgeruches und des Fufsschweifsgeruches. Auch stark riechender Käse in Papier gewickelt, welches mit Sinodor bestrichen ist, verliert den üblen Geruch, nur ein Geruch nach Ammoniak macht sich bemerkbar. Nimmt man auf 1 Kilo obiger Acetatlösung 60 gr Magnesia, und wird der Brei durch gepulvertes Magnesiumcarbonat sehr stark verdickt, auch mit Pfeffermünzöl aromatisiert, so erhält man die sehr

wirksame und beliebte Sinodorzahnpasta, die reinigend und sehr stark desodorierend wirkt und vor den Seife enthaltenden Zahnpasten den Vorzug hat, auf die Zahnsubstanz selbst ohne jeglichen nachteiligen Einfluſs zu sein. Ein dünner Brei aus unreineren Substanzen hergestellt, so mit der billigen Magnesia en pâte von Leopoldshall dient zum Desodorieren von Bedürfnissanstalten, die Wände werden einfach damit besprengt. In hiesiger Baugewerkschule ist das Präparat vielfach mit gutem Erfolg benutzt. Von Interesse schien es, die Löslichkeit des Hydrats in der Acetatlösung zu bestimmen. Ich benutzte zuerst eine 10 prozentige Acetatlösung.

300 gr derselben wurden mit 2 und 3 gr Magnesia usta etwa 15 Minuten gekocht, nach dem Erkalten und Zusatz des verdampften Wassers vom Ungelösten abfiltriert. Zum Vergleiche benutzte ich die reine Acetatlösung, sowie destilliertes Wasser mit 2 Prozent Magnesia usta ebenso lange gekocht. Als Indikator diente eine Phenolphtaleinlösung.

100 ccm der Acetatlösung färbten sich rot, zur Entfärbung war 1 Tropfen normaler Salzsäure nötig. 100 ccm Wasser mit Magnesia gekocht gebrauchten 2 Tropfen, 100 ccm der mit Magnesia gekochten Acetatlösung 4 Tropfen Säure. Bei Anwendung einer 20 prozentigen Acetatlösung gebrauchten 100 ccm. der reinen Lösung 1 Tropfen Säure, 100 ccm. der mit Magnesia gekochten Lösung 9 Tropfen Säure zur Entfärbung.

Durch Einleiten der Kohlensäure in die rot gefärbten Lösungen trat rasch Entfärbung ein, ohne daſs ein Niederschlag entstand.

Lackmus als Indikator verwandt, gab keine sicheren Resultate, ich gebrauchte etwas mehr Salzsäure, doch war der Punkt der Neutralität nicht deutlich zu erkennen, ebensowenig lieſs sich Rosolsäure als Indikator benutzen.

Jedenfalls ist bewiesen, daſs eine deutlich nachweisbare Menge der Magnesia durch Kochen mit der Acetatlösung in die Flüssigkeit übergeht, die Menge jedoch sehr gering ist.

Ob der beim Kochen entstehende Brei nur Magnesiahydrat ist oder ein basisches Acetat, konnte noch nicht entschieden werden, jedoch ist aus nachstehenden Versuchen zu schlieſsen, daſs ein unlösliches basisches Acetat sich bildet. Würde nur Hydrat entstehen, so müſste das spec. Gewicht der Flüssigkeit zunehmen, selbstverständlich nach genauem Ersatze des beim Kochen ver-

dampften Wassers, durch Entziehung des Hydratwassers, und zugleich Aufnahme, wenn auch geringer Mengen des Hydrats. Bildet sich aber ein unlösliches basisches Hydrat, so verliert die Lösung feste Substanz, ein Teil des Acetats geht in den Niederschlag, das spec. Gewicht mufs sich verringern, vorausgesetzt, dafs die obigen Gründe der Vergrö fserung nicht überwiegen. Das spec. Gewicht der benutzten Acetatlösung war 1,0452, das spec. Gewicht der mit 2 Proz. Magnesia usta gekochten, verdünnten und filtrierten Flüssigkeit 1,0445, minus-Differenz 0,0007, das spec. Gewicht der mit 4 Proz. Magnesia usta behandelten Flüssigkeit 1,0439, minus-Differenz 0,0013. Wie auf Magnesia, so wirkt die Magnesium-Acetatlösung auch auf Bleioxyd sehr rasch hydratisierend, wobei sich eine beträchtliche Menge desselben löst, eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit entsteht. Vielleicht geht das Bleioxyd auch sofort als solches in Lösung. Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um die zweckmäfsigste Konzentration der Acetatlösung festzustellen, zu ermitteln, welche Mengen von Bleioxyd in Lösung zu bringen sind, und schliefslich in welcher Verbindung dasselbe in der Lösung vorhanden ist.

Eine zehnprozentige Lösung, deren spec. Gewicht 1,0377 ist, oder eine im Gehalte nur wenig davon abweichende hat die besten Resultate ergeben, sie wirkt beim Erhitzen rasch hydratisierend und lösend auf das Bleioxyd, wobei sich jedoch nicht vermeiden läfst, dafs ein Teil des letzteren beim Erkalten sich wieder ausscheidet in einer später beschriebenen Verbindung, wenn wesentlich mehr wie 6 Teile Bleioxyd auf 100 Teile Acetatlösung genommen werden. Bei konzentrierteren Lösungen und mehr Bleioxyd findet schon in der Hitze eine bedeutende Abscheidung statt, die Masse erstarrt oft butterartig, und erst auf Zusatz von Wasser findet Lösung statt.

Die Mengen des gelösten Bleioxyds sind verschieden nach der Dauer des Erhitzens, der Menge des zugesetzten Bleioxyds und auch der Konzentration der Acetatlösung, ein genaues Lösungsverhältnis habe ich noch nicht feststellen können.

Bei nachfolgenden Versuchen wurde durch Zusatz der nötigen Menge Wasser nach dem Kochen das ursprüngliche Gewicht der Mischung wieder hergestellt, dann erst filtriert.

I. 400 g einer Acetatlösung von 1,0370 spez. Gew. mit 60 g Bleioxyd erhitzt, geben eine Lösung von 1,0815 spez. Gew., die 5,39 Proz. Bleioxyd enthielt. 7,884 g der Lösung gaben 0,577 g Bleisulfat = 0,424

Oxyd = 5,39 Proz. der Differenz im spez. Gew. von 0,0445 entspricht ein Bleioxydgehalt von 5,39, also der Differenz von 0,001 = 0,121 g Oxyd.

II. 500 g einer Acetatlösung von 1,0367 spez. Gew. gaben mit 50 g Bleioxyd längere Zeit gekocht eine Lösung von 1,0955 spez. Gew. 8,145 g gaben 0,712 Bleisulfat = 6,43 Proz. Oxyd. Differenz der spez. Gewichte 0,0588, also 0,001 = 0,109 g Bleioxyd,

III. Eine Acetatlösung von 1,0413 spez. Gew. mit 10 Proz. Bleioxyd erhitzt, gab eine Lösung von 1,1065 spez. Gew., der Oxydgehalt betrug 6,96, 9,323 g derselben gaben 0,883 g Bleisulfat.

Die Differenz der spez. Gewichte ist 0,0652 oder 0,001 entsprechen 0,107 g Bleioxyd. Meistens bildete sich beim längeren Stehen der erhaltenen Lösungen in der Kälte die schon erwähnte Ausscheidung, die in grösserer Menge erhalten wurde bei Anwendung grösserer Mengen Bleioxyd und längerem Kochen. So gaben 800 g einer Acetatlösung von 1,0347 spez. Gew. mit 100 g Bleioxyd längere Zeit gekocht, durch Zusatz von Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht, heifs filtriert, eine solche Lösung. Eine kleine Probe derselben rasch abgekühlt, wobei eine geringe Trübung nicht zu umgehen war, hatte ein spez. Gewicht von 1,1148, Differenz 0,0801, die Lösung enthielt daher mindestens 8 Proz. Bleioxyd, eine Acetatlösung von 1,0492 spez. Gew. gab eine Lösung von 1,1478 spez. Gew., Differenz 0,0986, entsprechend nahezu 10 Proz. Oxyd. Aus beiden heifs filtrierten Lösungen setzten sich grofse Mengen der später zu besprechenden Verbindung ab. Wird Kohlensäure in die so erhaltenen Bleilösungen geleitet, so fällt fast alles Blei als basisch kohlensaures Blei (Bleiweifs) wieder von gänzlich amorpher Beschaffenheit, rein weifser Farbe und bedeutender Deckkraft. Die abfiltrierte Magnesiumacetatlösung ist nun wieder geeignet, neue Mengen Bleioxyd zu lösen u. s. w. Dieses neue Verfahren der Bleiweifsfabrikation hat mehrfache Vorzüge vor dem Verfahren mit Hülfe von Bleiacetat voraus, es ist daher patentiert und in der Patentschrift genau beschrieben. Um die letzten Spuren des Bleies aus der Lösung durch Kohlensäure zu entfernen, mufs das Einleiten längere Zeit fortgesetzt werden, wobei jedoch leicht krystallisiertes Bleikarbonat niederfällt.

Die schon mehrfach erwähnte Ausscheidung zeigte sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk zarter Nadeln. Anfangs hielt ich dieselbe für Bleioxydhydrat, spätere Versuche ergaben jedoch, dafs die Verbindung $^1/_3$ saures Bleiacetat oder 3 fach basisches Acetat $(C_2H_3O_2)_2$

Pb_3O_2, gleich ist mit der von Payen und Löwe auf anderem Wege erhaltenen Verbindung.

Nach Payen erhält man dieselbe durch Erhitzen von Bleiacetat mit kohlensäurefreiem Bleioxyd in dem nötigen Verhältnisse oder bei längerer Digestion einer Acetatlösung mit überschüssigem Bleioxyd, sie kann dann aus dieser Lösung durch Abdampfen im Vacuum oder durch Ausfällen mit Alkohol erhalten werden. In seidenglänzenden nadelförmigen Prismen gleich der von mir erhaltenen Verbindung hat Payen dieselbe erhalten durch Vermischen von 100 Volumen einer bei 30° C. gesättigten Bleizuckerlösung mit 100 Volumen siedenden Wassers und einer Lösung von 20 Volumen kohlensäurefreiem Ammoniak und 80 Volumen Wasser. Auch läfst sich die Verbindung erhalten durch Eingiefsen einer konzentrierten heifsen Lösung von Bleiacetat in wenig Ammoniak.

Löwe erhielt die Verbindung ebenfalls durch Digestion von 6 Teilen neutralen Bleiacetats mit 14 Teilen Bleioxyd, auch durch vorsichtigen Zusatz von Kalihydrat zu der Lösung des neutralen Salzes und durch Vermischen des neutralen Salzes mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, in seidenglänzenden Nadeln durch Eingiefsen einer Mischung von 100 Volumen einer kalt gesättigten Bleiacetatlösung mit 100 Volumen Wasser in 40 bis 50 Volumen Ammoniakflüssigkeit und Erwärmen im Wasserbade, geschützt vor Luftzutritt.

Durch Übersättigen einer Bleiacetatlösung, ebenso eines Bleiessigs mit Ammoniakflüssigkeit und Erhitzen gelang es mir später leicht, die Verbindung abzuscheiden. Mit Hilfe von Magnesiumacetat wurde die Verbindung von mir aus dem oben beschriebenen konzentrierten Bleilösungen erhalten, dieselben wurden siedendheifs in ganz damit zu füllende Kolben filtriert und diese gut verschlossen, zum Erkalten hingestellt. Sehr bald begann die Ausscheidung. Nach mehrtägigem Stehen sammelte ich die Krystalle rasch auf Filtrierpapier in einem Cylinder, der geschlossen werden konnte und versehen war mit einem Zuflufsrohre für die Aussüfsflüssigkeit und einem Zuleitungsrohre für die Luft, die durch Überleiten über Kalistückchen und Kalk von Kohlensäure befreit war. Das Auswaschen mit Wasser gelang nicht, es löste sich die Verbindung in zu grofser Menge auf, ich benutzte daher später fortan Spiritus, indem das Magnesiumacetat leicht löslich ist. Um das Verfahren abzukürzen, sammelte ich den Krystallbrei auf einem Filter,

wusch mit etwas Spiritus aus und preſste nun zwischen mehreren Lagen Filtrirpapier, zuletzt unter einer starken Presse, verteilte den Preſskuchen, der das Aussehen einer seideglänzenden weifsen Pappe hatte, in Spiritus, und preſste dann nochmals, schliefslich wurde der Rückstand in oben beschriebenem Cylinder mit Spiritus ausgewaschen, bis das Magnesiasalz entfernt war, dann durch Überleiten von trockener kohlensäurefreier Luft, zuletzt bei gelinder Wärme getrocknet. Die so erhaltene Verbindung verlor beim ferneren Erhitzen bis 130° C., nur unbedeutend an Gewicht, dann bis 150° C. erhitzt, zeigte sich kein Gewichtsverlust, sodafs dieselbe als wasserfrei anzusehen ist. Zur Prüfung diente mir die bei 130° C. getrocknete Substanz. Beim Erhitzen derselben im Glasröhrchen entwickelten sich brenzliche, nach Aceton riechende Dämpfe, wobei die rückständige Masse sich dunkel färbte (Bleisuboxyd?), zuletzt blieben fast reine Bleikörner zurück. Meine erste Annahme, die Verbindung könne Bleioxydhydrat sein, war dadurch hinfällig, auch schon durch den Nachweis, dafs die Verbindung beim Erhitzen bis 130 und 150° C. keinen Gewichtsverlust erlitt, während das Bleioxydhydrat schon bei 130° C. Wasser verliert, den ganzen Wassergehalt bei 145° C. Auf Kohle erhitzt gab die Verbindung leicht ein reines Metallkorn. Um den Gehalt an Oxyd zu bestimmen, glühte ich die Verbindung schwach im Porzellantiegel nach dem Befeuchten mit Salpetersäure, wobei jedoch Verpuffung eintrat. Nach anderen fruchtlosen Versuchen löste ich 2 g in möglichst wenig Salpetersäure, fällte das Blei durch Schwefelsäure und sammelte das Sulfat unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln auf einem gewogenen Filter. Der erste Versuch ergab 2,346 g Sulfat, entsprechend 1,726 g Oxyd = 86,30 Proz., der zweite 2,341 g Sulfat, entsprechend 1,723 = 86,15 Proz. Oxyd. Das $^1/_3$ saure Bleiacetat nach der Formel $(C_2H_3O_2)_2Pb_3O_2$ verlangt 86,5 Proz. Bleioxyd. Um die Menge des ungesättigten Oxydes in der Verbindung festzustellen, löste ich 2 g in überschüssiger normaler Salpetersäure und titrierte den Überschufs derselben durch normale Kalilauge zurück unter Anwendung von Lackmus als Indikator. Es waren zur Sättigung 10,2 ccm der Säure nötig, entsprechend 1,137 Bleioxyd, oder 56,8 Proz., statt 57,66, gleich $^2/_3$ von 86,5, wie die Formel verlangt.

Das Titrieren der basischen Bleiacetatlösungen mit Salpetersäure giebt mit Lackmus als Indikator genaue Resultate nicht, doch sind

die Resultate noch brauchbar bei der Prüfung des Bleiessigs, wie ich später zeigen werde. Phenolphtalein ist ganz unbrauchbar, auch nach Zersetzung der Bleilösung durch überschüssiges Natriumsulfat.

Es stand nach diesen Prüfungen fest, dafs die durch Kochen von Magnesiumacetatlösung mit Bleioxyd entstehende Bleiverbindung $^1/_3$ saures Acetat ist, das Bleioxyd als solches in Lösung geht. Aus der konzentrierten heifsen Lösung scheidet sich die Verbindung beim Erkalten zum Teil aus. Durch Verdampfen der Lösung scheidet sich noch eine grofse Menge der Verbindung ab, schliefslich erstarrt die Masse butterartig. Die, unter dem Mikroskope als aus zarten Nadeln bestehende Masse hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem krystallisierten salicylsauren Natron in Farbe, Form und Glanz. Dafs der auch dann noch in der Lösung bleibende kleine Bleioxydrest in dieser Verbindung darin ist, läfst sich leicht durch die charakteristische Silberreaktion nachweisen.

Es zeigt sich hier die interessante Thatsache, dafs das Magnesiumacetat ähnlich dem Bleiacetat auf Bleioxyd wirkt, dasselbe löst, bei letzterem entstehen nach verschiedenen Chemikern verschiedene basische Acetate, hauptsächlich soll $^2/_3$ saures Salz entstehen, aber auch $^1/_3$ saures, letztere Annahme scheint mir jedoch nicht richtig, wenigstens nicht bei Herstellung des Bleiessigs nach der Vorschrift der Pharmakopöe; bei der Einwirkung von Magnesiumacetat auf Bleioxyd entsteht dagegen immer nur $^1/_3$ saures Salz, mag viel oder wenig Bleioxyd angewandt werden, und es ist anzunehmen, dafs eine solche Lösung häufigere Verwendung finden wird, wenn man die Hauptwirkung vom Oxyd erwartet, öfters den gewöhnlichen Bleiessig ersetzen wird in Fällen, wo die im letzteren vorhandene grofse Menge des neutralen Acetats als unnützer Ballast anzusehen ist.

In der mir zu Gebote stehenden Literatur konnte ich charakteristische Reaktionen dieser Bleiverbindung nicht finden, nur soll dieselbe, mit Ammoniak behandelt, Krystalle von Bleioxyd und Bleioxydhydrat geben.

Nach meinen Versuchen läfst sich diese Bleiverbindung in der Lösung derselben, ich will kurz sagen, in dem Magnesiumbleiessig sehr leicht nachweisen, und dadurch dieser Bleiessig von dem gewöhnlichen unterscheiden. Beide Flüssigkeiten reagieren alkalisch, durch Lackmus zu ermitteln, der Magnesiumbleiessig färbt sich aber auch durch Phenolphtaleinlösung stark rot, der gewöhnliche nicht,

ebenso ist das Verhalten der Lösungen nach Zusatz von überschüssigem Natriumsulfat.

Die Hauptverschiedenheit liegt jedoch in dem Verhalten der beiden Lösungen zu Silber- und Jodkaliumlösung.

Während gewöhnlicher Bleiessig durch Silberlösung weifs gefällt wird, entsteht in dem Magnesiumbleiessig eine gelbe Fällung, je nach der Menge der Silberlösung heller oder dunkler. Der Niederschlag ist anfangs flockig, fast eigelb, später wird er dichter und dunkler, fast dem Goldschwefel ähnlich. Jodkalium dagegen fällt gewöhnlichen Bleiessig gelb, den Magnesiumbleiessig weifs, der Niederschlag wird erst nach längerem Stehen gelb. Einige andere Unterschiede sollen noch angegeben werden. I bedeute gewöhnlichen, II Magnesiumbleiessig.

I giebt in gehöriger Verdünnung mit Karbolsäurelösung eine milchige Flüssigkeit, II eine flockige Ausscheidung, mit chromsaurem Kalium geben beide gelbe Niederschläge, der durch II erzeugte nimmt beim Erhitzen eine feurigere Farbe an, Chrysarobin, in Spiritus gelöst, wird durch II rot gefärbt und giebt gelbrote Fällung, I giebt einen schmutzig gelben Niederschlag. Bei Zusatz von Chlorwasser zu II löst sich der anfangs entstehende Niederschlag leicht wieder auf, nach längerem Stehen fällt reines Bleisuperoxyd nieder, bei I verläuft die Reaktion nicht so glatt. Zur Bleisuperoxyddarstellung wird sich vielleicht zweckmäfsig die feste Verbindung eignen, wie man sie durch Abdampfen der Lösung und Abpressen der Ausscheidung erhält.

Von Interesse ist noch die leichte Löslichkeit der festen Verbindung in Leinöl und Mohnöl, wodurch dieselben in rasch trocknende Firnisse verwandelt werden. Zu diesen Versuchen wurde ebenfalls die durch Abpressen der beim Eindampfen sich bildenden Ausscheidung erhaltene feste Verbindung nach dem Trocknen benutzt. Den Prefsrückstand zerrieb ich nach dem Durchfeuchten mit etwas Spiritus mit einer geringen Menge Öl fügte das andere Öl hinzu, auf 4 g der trocknen Verbindung 100 g Öl, und erhitzte dann bis zur Lösung. Beim Erkalten trübte sich die Lösung, zeigte nach dem Absetzen des Schlammes eine hellere Farbe und gab in dünner Schicht auf Glas gestrichen einen nach 24 stündigem Stehen, trocknen Überzug.

Noch einige Mitteilungen will ich hinzufügen über die versuchte Wertbestimmung der beiden Bleiessige. Da das spez. Gewicht allein nicht maßgebend, so bestimmte ich die Alkalität durch Übersättigen mit norm. Salpetersäure und Zurücktitrieren mit Kalilauge, wie oben beschrieben. 25 g des gewöhnl. Bleiessigs mit 25 cc Salpetersäure gebrauchten 10,5 cc Kalilauge zum Zurücktitrieren. 25—10,5 = 14,5 cc Säure entsprechen 1,617 g Bleioxyd = 6,47 Proz.. Bei einem weiteren Versuche waren 14,6 cc zur Sättigung nötig, entsprechend 6,51 Proz. Bleioxyd. Der gewöhnliche Bleiessig wird hergestellt aus 3 Teilen Bleiacetat, 1 Bleioxyd und 10 Wasser. 100 Teile desselben sollen also, wenn das Oxyd rein und alles gelöst ist, 7,1 Proz. basisches Oxyd enthalten. Da sich jedoch selten alles löst, das Oxyd meist auch nicht vollständig rein ist, so wird die durch Titrieren gefundene Menge dem wirklichen Gehalte sehr nahe kommen, jedenfalls läßt sich ein Bleiessig, dem durch größeren Zusatz von Acetat ein höheres spez. Gewicht gegeben ist, durch Titrieren leicht ermitteln.

Die Behauptung, daß der Bleiessig eine Lösung des $^1/_3$ sauren Acetats mit mehr oder weniger $^1/_2$ saurem Salze sei, scheint nach den vorgeschriebenen Acetat- und Oxydmengen nicht wahrscheinlich. Sollte nur $^1/_3$ saures Acetat sich bilden, so müßten auf 3 Acetat mindestens 3,6 Teile Oxyd genommen werden, statt 1 Teil, zur Bildung von $^1/_2$ saurem Salze wären immerhin nötig 1,77 Teile Oxyd auf 3 Acetat. Da $^1/_3$ saures Salz auch durch Silber nicht nachweisbar, so wird der gewöhnliche Bleiessig neben überschüssigem neutralen Acetat (1,3 Teile von den vorgeschriebenen 3 Teilen) nur $^1/_2$ saures Acetat enthalten. Der Magnesiumbleiessig enthielt, wenn derselbe einige Zeit gestanden hatte und von dem ausgeschiedenen $^1/_3$ sauren Salze abfiltriert war, durchschnittlich nahezu 4 Prozent basisches Oxyd. Ein solcher wird auch für die Praxis am besten zu verwerten sein. Derselbe ist rasch hergestellt und giebt ein vorzüglich wirkendes Bleiwasser, 4 Teile auf 96 Teile Wasser. Zur Herstellung eines solchen Bleiessigs verfährt man in Ermangelung von festem Magnesiumacetat folgendermaßen.

187 g Acid. acet. dilut. werden etwas verdünnt, mit möglichst chlorfreiem Magnesiumkarbonat gesättigt, dann soviel Wasser zugesetzt, daß das Gewicht 1 Kilo beträgt. Nach dem Filtrieren wird das spez. Gewicht bestimmt, dasselbe wird nahezu 1,0377 sein, die

Lösung etwa 10 Proz. Magnesiumacetat enthalten. Diese wird mit 7 Prozent Bleioxyd wenigstens eine Stunde lang im Wasserbade digeriert oder kürzere Zeit gekocht, durch Zusatz von Wasser das ursprüngliche Gewicht hergestellt, nach 24stündigem Stehen filtriert und das spez. Gewicht bestimmt. Der Differenz von 0,001 entspricht nahezu 1 Proz. Bleioxyd, ist die Differenz gröfser wie 0,004, so wird entsprechend verdünnt.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der Herzogl. techn. Hochschule zu Braunschweig

von H. Beckurts.

Beiträge zur Kenntnis des Anemonins.

von H. Beckurts.

A. Historischer Teil.

Die Thatsache, dafs die Anemonen und manche Ranunkeln in frischem Zustande brennendscharf schmecken und reizend wirken, ist schon lange bekannt, ebenso die darauf beruhende arzneiliche Verwendung dieser Pflanzen. Zahlreiche Litteraturangaben geben davon Zeugnis. Nur einige der wichtigsten sollen hier Platz finden.

Bereits Plinius[1]) erwähnt, dafs die zerstossene Wurzel einer rotblühenden Anemonenart einem Tiere aufgelegt vermöge ihrer beifsenden Eigenschaften Geschwüre erzeugt, daher sie auch zur Reinigung der Geschwüre angewandt wird. Von der Küchenschell oder dem Hacketkraut schreibt Otho Brunfels[2]):

„Secantur folia ejus non sine acore quodam, ita ut oculos quemadmodum allium, aut cepe feriant. Illaque per alembicum destillata, aquam vulneribus mundificandis, curandisque utilissimam prestant, quae & putridam carnem erodant."

Daselbst[3]) finden sich auch bei Besprechung der Ranunculusarten eingehende Angaben aus römischen und griechischen Schriftstellern über eine in Sardinien wachsende Pflanze — Sardaea —, die so scharf

[1]) Die Naturgeschichte des Cajus Plinius secundus. Übersetzt von G. C. Wittstein XXI. Buch, 94.
[2]) Herbarum vivae icones. Strafsburg 1530 I. S. 218.
[3]) ibidem S. 150.

ist, dafs sie beim Kauen den Mund wie zum Lachen auseinanderzerrt, woher man den Namen „sardonisches Lachen" ableitet. Die Erinnerung an diese Pflanze bewahrt noch unser Ranunculus sardous Crtz.[1])

In Leonhard Fuchs[2]) findet man über die Wirkung der gepulverten Wurzel der Anemone nemorosa folgende Angaben: 1) ex Dioscoride: „Radix sicca tritaque sternutamenta naribus admota ciet. Dentium dolores adhibita lenit, eos tamen conterit" und 2) ex Plinio: „Radix in dolore commanducata diutius, rumpit dentes. Eadem sicca concisa, sternutamentum facit." Der Saft der scharfen Knollen von Ranunculus ficaria, welche nach der Blütezeit ihre Schärfe verlieren sollen, ist als Mittel gegen Feigwarzen lange bekannt. Auch L. Fuchs[3]) erwähnt die Wirkung durch Citation der folgenden Stelle aus Dioskorides: „Ex radicibus expressus succus ad purgationem capitis addito melle naribus utiliter instillatur."

H. Bock[4]) schreibt von Ranunculus sceleratus: „Der kleine Hahnenfufs und schalkhafftig Ranunculus hat mich oft machen lachen, das mir die Augen überliefen" und „Kraut und Wurzel brennen auf der Haut, wie Euphorbium": über Ranunculus ficaria „er brennt beinahe auff der Zunge, wie Hahnenfufs" und über Pulsatilla nach Schilderung des scharfen Geschmacks: „Es möchte der zweite Sardonia sein, denn auch der Geschmack dervon, so dafs Kraut zerstossen ist, die Augen übertreibt; die gedörrte Wurtzel gepulvert und in die Nase empfangen, macht niefsen."

In D. Jacobi Theodori Tabernaemontani Kräuterbuch[5]) ist ebenfalls der ätzenden Wirkung des frischen Krautes der Küchenschelle und seiner medicinischen Verwendung Erwähnung gethan, desgl. an anderer Stelle[6]) die folgende Angabe über die Anwendung der Ranunkeln: „Die Landstreicher und Bättler / so aus Faulheit des Bättlens gewohnet / etzen ihnen die Schenkel mit diesem Kraut auf / womit sie die Leute betriegen / damit sie als vor bresthaffte Leute gehalten / desto mehr Gelt samlen mögen".

Zu Anfang dieses Jahrhunderts waren in den meisten Pharmakopoen Extr. Anemonis pratensis s. Pulstatillae aquosum teils aus frischem, teils aus trocknem Kraut bereitet, und Aqua Anemones offïcinell. Allerdings scheinen diese Präparate, welche sich auch jetzt noch in einigen Pharmakopoen finden, eine nur untergeordnete Stelle[7]) im Arzneischatz eingenommen zu haben, wohl wegen ihrer

---

[1]) Homer erwähnt das sardonische Lachen in folgendem Verse *αἰδήσαι δὲ τυμῷ σαρδάνεον μάλα τοῖον.* (Odyss. 20, 302.)

[2]) De Historia Stirpium etc. Basel 1542. S. 163.

[3]) ibidem S. 866.

[4]) Kräuterbuch 1556.

[5]) Herausgegeben von Bauhin, Basel 1752 S. 82.

[6]) S. 116.

[7]) Vergl. Über Extr. Pulsatillae von C. Rabenhorst. (Archiv der Pharmacie 1842, 77, 93.)

unzuverlässigen Wirkung infolge der leichten Zersetzbarkeit, welche der scharfe Bestandteil dieser Pflanzen beim Trocknen derselben und jedenfalls auch im Extracte nach kurzer Zeit erfährt. In neuester Zeit hat man sich deshalb der Anwendung des Anemonins zugewandt, in welchem man den wirksamen Bestandteil der Anemonen vermutete.

Die ersten Angaben über diesen wirksamen Bestandteil selbst finden sich vor von Friedr. Hermbstädt[1]). Er erwähnt, dafs mehrere Anemonen oder vielleicht alle einen eigenen Stoff, das Anemoneum, enthalten. Derselbe soll flüchtig sein und die Wirkung der Anemonen bedingen, Krystalle von brennenden Geschmack bilden, in Alkohol löslich sein und sich mit Säuren und Alkalien verbinden.

Nach den Untersuchungen von Heyer[2]) und Schwarz[3]) setzen sich aus dem bei Destillation des zerstofsenen Krautes von Anemone pratensis L. mit Wasserdämpfen erhaltenen Destillate nach Wochen oder Monate langem Stehen Krystalle und ein weifses amorphes Pulver ab, wobei das Destillat seine Schärfe verliert. Die beiden Körper wurden als Anemonin und als Anemonsäure bezeichnet. Schon Heyer vermuthet, dafs beide Körper in der Pflanze nicht praeexistieren, sondern aus einem nicht isolierten scharfen Stoffe, einem flüchtigen Öle entstanden sind. Dasselbe vermuthet O. L. Erdmann[4]), welcher aus der durch Destillation von Ranunculus sceleratus erhaltenen wässerigen Flüssigkeit mittelst Äther den scharfen Stoff in Form eines gelben, sehr unbeständigen Öls erhalten haben will, welches sich leicht in Anemonin und in Anemonsäure spaltet. Drobraschinsky[5]) schüttelte das über Anemone pratensis L abdestillierte Wasser mit Chloroform und erhielt aus dem Verdunstungsrückstand des Chloroforms durch Behandlung mit heifsem Weingeist den Anemonin genannten krystallinischen Körper.

Rabenhorst[6]), ebenfalls Jul. Müller[7]) erhielten das Anemonin krystallinisch aus dem über dem Kraut von Anemone

---

[1]) Allgem. Toxikologie oder Giftkunde. Nach dem Französischen des Herrn M. P. Orfila mit Zusätzen und Anmerkungen von Dr. Sigism. Friedr. Hermbstädt. Berlin 1818 S. 57.
[2]) Crell's Chem. Journ. 2. p. 102; Crell's N. Entd. 4, 42.
[3]) Mag. Pharm 10. 193; 19, 168.
[4]) Journ. f. pract. Chemie 75, 209.
[5]) Journ. f Pharmac. (4) 1. 329.
[6]) Arch. d. Pharmac. 1845, 77, 93;
[7]) Arch. d. Pharm. 1850, 113, 1.

pulsatilla abdestillierten Wasser. Weitere, ebenfalls unvollständige Untersuchungen mit unter einander abweichenden Resultaten verdanken wir Löwig und Weidmann[1]) sowie Fehling[2]).

B. Experimenteller Teil.

Die von mir zunächst ausgeführten Versuche bezweckten die Auswahl eines möglichst vorteilhaften Materials zur Gewinnung des die Schärfe der Anemonen und Ranunkeln bedingenden Körpers bez. des Anemonins. Meine Untersuchungen bezogen sich deshalb zunächst auf die

Verbreitung des Anemonins

in bei uns einheimischen Ranunculaceen. Ein nur einigermaßen vollständiges Bild über das Vorkommen dieses sehr verbreiteten Körpers geben dieselben aber nicht.

Das in der Umgebung von Braunschweig gesammelte Kraut von Anemone nemorosa L., Anemone pulsatilla L. und Anemone pratensis L. wurde im frischen Zustande gut zerkleinert, mit Wasser aufgeweicht, zu Portionen von etwa je 5 Pfund mit Wasserdämpfen destilliert, so lange das Destillat noch einen scharfen Geschmack zeigte. Dieser war, als das Destillat 4—5 Liter betrug, in den später übergehenden Anteilen verschwunden. Aus den drei Pflanzen werden farblose klare, namentlich bei A. pratensis und A. pulsatilla sehr scharf und brennend schmeckende sowie eigenthümlich reizend riechende Destillate von neutraler Reaktion erhalten, welche durch Ausschütteln mit Chloroform und durch Verdunsten desselben scharf riechende, gelb gefärbte, krystallinische Rückstände (s. später) ergaben, aus denen durch Ausziehen mit Weingeist leicht Anemonin vom Schmelzpunkte 152° erhalten wurde.

Das blühende Kraut von Ranunculus reptans L. zeigt beim Zerreiben kaum Geruch und schmeckt beim Kauen nicht wahrnehmbar scharf. Dennoch besitzt es entgegen den Angaben von Matuschka und Schrank Schärfe. Das aus dem zerkleinerten frischen Kraute durch Destillation mit Wasserdämpfen in eben be-

---

[1]) Pogg. Annal. 46. 45.
[2]) Annal. d. Chem. und Pharm. 1841. 38, 278.

schriebener Weise erhaltene Destillat besafs, wenn auch in viel geringerem Grade Geruch und Geschmack des aus den Anemonen erhaltenen Destillats. Durch Ausschütteln mit Chloroform gelang es leicht, ebenfalls den scharfen Stoff zu isolieren, welcher bei der Behandlung mit Weingeist Anemonin lieferte.

In reichlicherer Menge, als in Ranunculus reptans, auch wohl in gröfserer Menge, als in den Anemonen ist das Anemonin in dem sogenannten scharfen Hahnenfufs, Ranunculus acer L. enthalten. Aus $4^1/_2$ Pfund des scharf schmeckenden, zerkleinerten Krautes wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen fünf Liter eines Destillates erhalten, welchem Chloroform 11.5 gr jenes scharf und reizend riechenden krystallinischen Körpers entzog, aus dem durch Behandlung mit Alkohol Anemonin abgespalten werden konnte.

Ranunculus sceleratus ist schon von V. L. Erdmann[1]) untersucht worden. Derselbe erhielt durch Destillation des frisch ausgepressten Saftes desselben ein scharf schmeckendes, wiedrig riechendes Destillat, dem er durch Äther ein gelbes Öl entziehen konnte, welches sich an der Luft in Anemonin und Anemonsäure spaltete. A. Basiner[2]) gewann durch Ausschütteln des wässerigen Destillats vom frischen Kraut des Ranunculus sceleratus L. mit Äther oder Benzol das scharfe Prinzip als hellgelbes Öl, das er Ranunkelöl nennt, mit welchem er einige physiologische Versuche anstellte, auf Grund derselben er namentlich die blasenziehenden Eigenschaften konstatieren konnte. Meine Versuche ergaben die Identität des aus Ranunculus sceleratus isolierbaren als Ranunkelöl bezeichneten Körpers mit dem scharfen leicht Anemonin abspaltenden Körper der Anemonen.

Desgleichen ergab die Untersuchung des aus den Blättern von Clematis angustifolia und Clematis integrifolia erhaltenen Destillates die Identität des scharfen Prinzips dieser mit dem der Anemonen[3].

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 75, 209.
[2]) Inauguraldissertation Dorpat 1881.
[3]) Schon Braconnot erhielt bei der Destillation verschiedener Species der Gattung Clematis ein Destillat, aus welchem sich Schuppen eines scharf riechenden Körpers absetzen, der den Namen Clematiskampher erhielt. (Pogg. Annal. 2, 415, 3, 288.)

Hinsichtlich des Vorkommens von Anemonin in den Blättern und Knollen von Aconitum napellus L. sind die Angaben von Schoonbrodt von Wichtigkeit, nach denen die frischen Blätter von Aconitum napellus eine Tinktur geben und diese bei der Destillation einen Alkohol, der brennend schmeckt, auf salpetersaures Silber, Platinchlorid und Goldchlorid reduzierend wirkt, während aus den getrockneten Blättern eine Tinktur erhalten wurde, welche bei der Destillation einen geruchlosen und geschmacklosen, auf Silbernitrat, Platinchlorid und Goldchlorid nicht reduzierend wirkenden Alkohol ergab, sowie die Angaben, dafs frische Akonitknollen Rettiggeruch besitzen, der beim Trocknen verschwindet, sowie dafs über den Knollen abdestilliertes Wasser narkotisch riechen soll. Meine Versuche haben die Anwesenheit von Anemonin wahrscheinlich gemacht, den bestimmten Beweis für die Gegenwart desselben aber noch nicht erbracht.

Darstellung des Anemonins.

Nachdem die vorstehend geschilderten Versuche ergeben hatten, dafs namentlich das Kraut von Anemone pulsatilla und Anemone pratensis, sowie von Ranunculus acer besonders reich an Anemonin waren, wurden diese zur Herstellung gröfserer Mengen desselben verwandt. Die Kräuter wurden im frischen Zustande gut zerkleinert, mit Wasser aufgeweicht und in Portionen von je 5 Pfund im Wasserdampfstrome destilliert, so lange die Destillate noch einen scharf brennenden Geschmack zeigten. Die zu Anfang übergehenden, besonders scharf schmeckenden Destillate wurden getrennt aufgefangen, die später überdestillierenden schwächeren Anteile zum Einweichen neuer Mengen Rohmaterial verwandt. Die klaren und farblosen eigentümlich reizend riechenden und brennend scharf schmeckenden Destillate wurden wiederholt in kleineren Portionen mit Chloroform ausgeschüttelt. Auf je 4 Liter Destillat wurden im ganzen je 500 g Chloroform verwandt. Die Chloroformlösung wurde von der wässerigen Flüssigkeit mittelst Scheidetrichter getrennt, filtriert, und durch Abdestillieren aus dem Wasserbade konzentriert. Der von der gröfseren Menge Chloroform befreite stark gelb gefärbte Destillationsrückstand wurde in eine Krystallisationsschale gespült, auf dem Wasserbade bis zum Eintreten eines die Augen zu Thränen reizenden Geruches weiter eingedunstet und dann unter einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Die Lösung zeigt grofse Neigung

zur Krystallisation. Die sich in kurzer Zeit ausscheidenden Krystalle bestanden aus zwei Körpern, welche als Anemonin und Anemonencampher bezeichnet werden sollen. Aus Anemonin bestehen die sich zuerst ausscheidenden, in Chloroform schwer löslichen Krystalle, welche nach dem Abfiltrieren und Abspülen mit Chloroform geruchlos waren und bei 150—152° schmelzen. Der in den Mutterlaugen verbleibende Körper ist der

Anemonencampher.

Die Mutterlauge vom Anemonin erstarrte zu einer aus sehr harten glänzenden rhombischen Prismen bestehenden Krystallmasse. Diese - der Anemonencampher — schmilzt nicht, sondern sintert, wie es scheint unter Entwickelung von Wasser bei 150° etwas zusammen, entwickelt bei höherer Temperatur stechend riechende Dämpfe, färbt sich dabei gelb und verkohlt über 300°. Der Anemonencampher besitzt einen scharfen, die Augen zu Thränen reizenden und die Schleimhäute der Nase und Respirationsorgane im hohen Grade angreifenden Geruch. Auf die Haut gebracht, ruft er bald Rötung hervor und ein Gefühl, welches demjenigen gleicht, welches man nach Verbrennungen empfindet. Bei längerer Einwirkung werden Blasen gebildet, welche Brandblasen gleichen und nur langsam heilen. Die Lösung in Chloroform reagiert neutral. Bei Versuchen, den Anemonencampher durch Abpressen und Umkrystallisieren zu reinigen, zerfiel derselbe in das in Chloroform- und Spiritus lösliche Anemonin und in die in Chloroform unlösliche Anemonsäure (Isoanemonsäure.) Diese Zersetzung erfolgt spontan. Ob dieselbe durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder durch Abspaltung von Wasser erfolgt, konnte bislang nicht festgestellt werden.

Dieselbe Zersetzung, wenn auch erst allmählig, erfährt der Anemonencampher in wässeriger Lösung; das über den Kräutern abdestillierte Wasser trübt sich nach einiger Zeit unter Abscheidung beider Körper und reagiert dann sauer. Desgleichen nimmt auch die Lösung in Chloroform in erheblich kürzerer Zeit saure Reaktion unter Abscheidung amorpher Flocken von Anemonsäure (Isoanemonsäure) an.

Infolge einer solchen Zersetzung des Anemonencamphers verlieren die Anemonen und Ranunkeln auch ihre Schärfe beim Trocknen. Damit steht im Einklange die Angabe von Schoonbrodt, welcher gelegentlich seiner Arbeit über den Einfluss des Trocknens auf die

wirksamen Bestandteile der Vegetabilien schon anerkannte, dafs in den aus dem getrockneten Kraute von Anemone pulsatilla dargestellten Präparaten (Tinktur, Spiritus, Extrakt) sich die scharfen Bestandteile, welche in den aus frischem Kraute dargestellten Präparaten enthalten sind, nicht mehr vorfinden. Auch beobachtete ich, dafs die Menge des Anemonencamphers im Destillate alsdann geringer war, wenn von dem Einsammeln der Pflanzen bis zu ihrer Verarbeitung sechs bis acht Tage verstrichen waren, so dafs die Annahme, die Zersetzung des Anemonencamphers gehe in der Pflanze nach dem Absterben derselben rasch vor sich, wohl berechtigt ist. Mit dieser leichten Zersetzbarkeit des Anemonencamphers steht auch eine Beobachtung von A. Basiner (l. c.) in Einklang, nach welcher bei Prüfung des wirksamen Bestandteils der Anemone, dieser in warmem Mandelöl mit Charpie auf der Brust befestigt, teils Blasenbildung, teils Hautröte, teils keinen Effekt hervorbrachte, ohne einen Grund für diese inconstante Wirkung angeben zu können. Diese wird ohne Zweifel darin zu suchen sein, dafs die Versuche teils mit Anemonencampher, teils mit Anemonin ausgeführt wurden. Es mag endlich noch bemerkt werden, dafs ich nicht immer aus der durch Ausschütteln der wässerigen Destillate erhaltenen Chloroformlösung Krystalle des Anemonencamphers erhielt; häufig hinterliefs das Chloroform ein gelbes Öl mit dem geschilderten scharfen Geruche und den blasenziehenden Eigenschaften, welches aber nur allmählig und zwar zu einer geruchlosen, weifsen, harten hornartigen Masse erstarrte, aus welcher durch Behandlung mit Alkohol Anemonin- und Anemonsäure erhalten werden konnte.

Anemonin: $C^{10}H^8O^4$.

Die aus dem Anemonencampher durch Ausziehen mit Alkohol erhaltenen Krystalle von Anemonin wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. In den letzten Mutterlaugen blieben bei den verschiedenen Darstellungen wechselnde Mengen brauner syrupöser, nicht krystallisierender Körper, welche saure Reaktion besafsen und Natriumcarbonat unter Aufbrausen zerlegten. Nach Löwig und Weidmann[1]) soll das Anemonin in weifsen Blättchen, nach Fehling[2]) in Nadeln kry-

[1]) Pogg. Annal 46, p. 45.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. 1841. 38. 278.

stallisieren. Ich erhielt dasselbe in weifsen, stark glänzenden, meist tafelförmigen, rhombischen Krystallen. Dieselben sind bis lang noch nicht eingehend untersucht, jedoch liefsen sich leicht die folgenden Formen erkennen, wenn man die am meisten ausgebildete Fläche der grösseren Krystalle als basisches Pinakoid betrachtet: 1. dieses, 2. an Stelle desselben bei anderen Krystallen ein sehr flaches Makrodoma, 3. eine Pyramide, 4. ein zweites Makrodoma, welches die vertikale Axe in gröfserer Entfernung schneidet, als das schon unter 2 erwähnte. An manchen Krystallen wurde 5. ein vertikales Prisma, 6. das Makropinakoid beobachtet. Durch stärkeres Hervortreten des steileren Makrodomas und des Makropinakoides erschienen einzelne, namentlich kleineren Krystalle säulenförmig.[1])

Das Anemonin ist in reinem Zustande farblos, geruchlos und geschmacklos, von neutraler Reaktion und schmilzt, entgegen den Angaben von Fehling,[2]) nach denen es nicht schmelzen soll, bei 152°. Im geschmolzenen Zustande schmeckt es stark brennend und bewirkt Taubheit der Zunge. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in den heifsen Flüssigkeiten, ebenso in Chloroform, fetten Ölen, nicht in Äther. In wässerigen Alkalien löst Anemonin sich leicht mit gelber Farbe, indem es zugleich die alkalische Reaktion derselben aufhebt. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich entgegen den Angaben von Erdmann,[3]) denen zu Folge es nicht flüchtig sein soll; in Folge dessen schmecken die Wasserdämpfe brennend und reizen die Augen zu Thränen, die Nase zum Niesen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt zunächst das Anemonin und zersetzt sich dann unter Austossung von zu Thränen reizenden Dämpfen, die zurückbleibende Kohle ist leicht verbrennlich. Goldchloridlösung, Platinchloridlösung, Silbernitratlösung, sowie Fehling'sche Lösung werden durch die wässerige Lösung des Anemonins kräftig reduziert, welche sich durch Zusatz einiger Tropfen Kali- oder Natronlauge tief gelb färbt. Durch Essigsäurechlorid und Benzoylchlorid wird das Anemonin nicht angegriffen.

---

[1]) Nach Frankenheim's Bestimmung sind die Krystalle rhombisch: näheres siehe Archiv d. Pharm. 1850, 113, 3.

[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 38, 278.

[3]) l. c.

Zusammensetzung.

Die mit Anemonin verschiedenster Herkunft ausgeführten Elementaranalysen haben zu Zahlen geführt, deren einfachster Ausdruck die Formel $C^5H^4O^2$ für das Anemonin ergiebt.

0,24 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,543 g CO^2 und 0,1035 g H^2O
entsprechend 61,7 Proz. Kohlenstoff und 4,8 Proz. Wasserstoff.
0,251 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5685 g CO^2 und 0,0970 g H^2O
entsprechend 61,8 Proz. Kohlenstoff und 4,3 Proz. Wasserstoff.
0,3 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,683 g CO^2 und 0,116 g H^2O
entsprechend 62,1 Proz. Kohlenstoff und 4,3 Proz. Wasserstoff.
0,2148 g gaben 0,4915 g CO^2 und 0,0796 g H^2O
entsprechend 62,33 Proz. Kohlenstoff und 4,1 Proz. Wasserstoff.

	Gefunden:			
	I	II	III	IV
C =	61,7 Proz.	61,8 Proz.	62,1 Proz.	62,3 Proz.
H =	4,8 „	4,3 „	4,3 „	4,1 „
O =	33,5 „	33,9 „	33,6 „	33,6 „

Diese Zahlen weichen erheblich ab von den von Löwig und Weidmann [1]) erhaltenen und stimmen ziemlich gut überein mit denjenigen, welche Fehling [2]) erhielt.

Nachdem durch die Analyse das einfachste atomistische Verhältnis ermittelt war, in welchem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit einander im Anemonin verbunden ist, bestand meine Aufgabe zunächst darin, die Molekulargröfse desselben festzustellen. Dieselbe wurde mit Erfolg durch die Methode der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung gelöst. Da das Anemonin in Eisessig nur schwer löslich ist, diente als Lösungsmittel Karbolsäure. Zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung diente der von E. Beckmann angegebene einfache Apparat.

---

[1]) Löwig und Weidmann fanden:

C =	55,6 Proz.	54,80 Proz.	55,05 Proz.
H =	4,36 „	4,24 „	3,83 „

und gaben dementsprechend dem Anemonin die Formel $C^9H^6O^4$.

[2]) Fehling fand:

C = 62,82
H = 4,31

und gab dem Anemonin die Formel $C^5H^4O^2$.

Berechnet für die Formel:

$C^5H^4O^2$.

C = 62,5 Proz.
H = 4,2 „
O = 33,3 „

Bestimmung des Molekulargewichts.
Lösungsmittel: Phenol vom Schmelzpunkt 40,1°.
Molekularerniedrigung für 100 g = 70°.

Lösungsmittel g	Substanz g	Beobachtete Erniedrigung	g Substanz auf 100 Lösungsmittel	Gefundenes Molekulargewicht
		Präparat I		
10,06	0,178	0,63	1,77	196
		Präparat II		
10,06	0,2107	0,78	2,09	186
		Präparat III		
20,90	0,1067	0,190	0,51	188
20,90	0,2777	0,475	1,33	196
		Präparat IV		
24,73	0,1475	0,212	0,60	198
24,73	0,2907	0,427	1,18	193
24,73	0,4265	0,637	1,72	189

Das gefundene Molekulargewicht entspricht der Molekularformel $C_{10}H_8O_4$, deren Molekulargewicht 192 beträgt, während die bisher von Fehling und von mir angenommene Molekularformel $C^{15}H^{12}O^6$ das Molekulargewicht 288 besitzt. Mit der auf diesem Wege gefundenen Molekulargröfse harmoniert auch das Verhalten des Anemonins gegen Säuren, Alkalien und Bleioxyd.

Anemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$.

Aus den bei der Reinigung des Rohanemonins erhaltenen rotbraunen Sirupen von saurer Reaktion wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade Spuren noch vorhandenen Anemonins verjagt. Nach längerem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure schieden sich braunrote harte Krystalle in geringer Menge aus, welche abgepreſst und durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Es gelang eine kleine Menge weifser, derber und harter Nadeln zu erhalten. Dieselben schmolzen bei 210°, besafsen saure Reaktion, neutralisierten Basen, mit diesen farblose Salze gebend. Die mit dem Namen Anemonsäure belegte Säure

ist identisch mit der durch Kochen des Anemonins mit Bleioxyd entstehenden Säure, deren Bildung durch die Gleichung:

$$C^{10}H^8O^4 + H^2O = C^{10}H^{10}O^5$$

ausgedrückt wird. Leider reichte das nur in geringer Menge gewonnene Material zur weiteren Untersuchung nicht aus. Erwähnt sei nur, dafs die aus der Mutterlauge des Anemonins gewonnene Anemonsäure Fehling'sche Lösung und Silberlösung reduzierte, und ihre wässerige Lösung auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronlauge eine prachtvoll rote Färbung annahm, die auf Zusatz überschüssiger Essigsäure in Violettrot umschlug. (s. S. 203).

Anemoninsäure: $C^{10}H^{12}O^6$.

Die sirupöse Mutterlauge der Anemonsäure erstarrte im Exsiccator über Schwefelsäure schliesslich zu einer braunroten, spröden völlig amorphen Masse, die zerrieben ein bräunlich-weifses Pulver darstellte. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich. Diese als Anemoninsäure bezeichnete Säure ist identisch mit der durch Kochen des Anemonins mit Salzsäure und Schwefelsäure, Kalilauge und Barytwasser entstehenden Säure (s. S. 195). Sie giebt völlig amorphe Alkali-, Baryum- und Bleisalze, reduziert kräftig alkalische Kupfersulfatlösung, Silberlösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einer amorphen Verbindung. Auf Zusatz von Nitroprussidnatrium (s. S. 203) und Natronlauge nimmt die wässrige Lösung der Säure eine tief gelbrote Färbung an, welche nach dem Ansäuren durch Essigsäure violettrot wird und dann bald verblafst. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmolz bei 116—117° C.

Isoanemonsäure: $(C^{10}H^{10}O^5)$

Mit dem Namen „Isoanemonsäure" habe ich die zuerst von Schwarz erwähnte und mit dem Namen Anemonsäure bezeichnete Säure belegt, welche sich als in Weingeist unlösliche amorphe Flocken bei der Isolierung des Anemonins ausscheidet. Diese wurden zur vollständigen Entfernung des Anemonins wiederholt mit Weingeist und Wasser ausgekocht. So wird die Säure als weifses, gelbliches oder grauweifses Pulver erhalten. Dieses ist geruchlos, geschmacklos und völlig amorph; in Wasser, Weingeist und Äther unlöslich. Feuchtes Lackmuspapier wird durch die Säure gerötet, welche mit

den Alkalien und Erdalkalien gefärbte Salze liefert. Die Zusammensetzung der Säure entspricht nicht der Formel $C_{15}H_{14}O_7$, sondern $C^{10}H^{10}O^5$, ist also isomer mit der Anemonsäure.

Analyse.

1) 0,2505 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,532 g CO^2 = 57,9 Proz. C. und 0,1065 g H^2O = 4,7 Proz. H.

2) 0,2365 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4945 g CO^2 = 57,0 Proz. C. und 0,0905 g H^2O = 4,25 Proz. H.

3) 0,278 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,58775 g CO^2 = 57,6 Proz. C und 0,1085 g H^2O = 4,3 Proz. H.

4) 0,219 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,462 g CO^2 = 57,5 Proz. C und 0,087 g H^2O = 4,41 Proz. H.

5) 0,155 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,329 g CO^2 = 0,0896 C = 57,7 Proz. C und 0,06 H^2O = 4,3 Proz. H.

Berechnet für	Gefunden				
$C^{10}H^{10}O^5$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 57,2 %	57,9 %	57,0 %	57,6 %	57,5 %	57,7 %
H = 4,7 „	4,7 „	4,3 „	4,3 „	4,4 „	4,3 „
O = 38,1 „	—	—	—	—	—

Einwirkung von Bleioxyd auf Anemonin.

(Anemonsäure.)

Eine Verbindung des Anemonins mit Bleioxyd entsteht nach Fehling[1]) durch Kochen beider Körper mit Wasser. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert die Verbindung neben etwas freiem Anemonin aus. Die Zusammensetzung derselben entspricht nach Fehling der Formel $C^{15}H^{12}PbO^7$, woraus Fehling die Molekularformel $C^{15}H^{12}O^6$ für das Anemonin ableitete.

3 g Anemonin wurden in Wasser gelöst, zu der heifsen Lösung mit Wasser angeriebenes Bleioxyd im Überschufs gefügt und die Mischung so lange über freiem Feuer am Rückflufskühler gekocht, als die entweichenden Dämpfe noch den scharfen Geruch des Anemonins zeigten, wozu längere Zeit erforderlich war. Darauf wurde filtriert, das überschüssige Bleioxyd noch wiederholt mit Wasser ausgekocht, und die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade eingeengt. Das sich ausscheidende Bleisalz wurde gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

---

[1]) Annalen der Chemie u. Pharmacie 38 (1841), 278

Es bildet weifse, leichte, mattglänzende vertilzte Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heifsem Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Zusammensetzung.

0,1415 g verloren bei 120° kein Wasser und lieferten 0,108 g $PbSO^4$ entsprechend 0,07378 = 52,1 Proz. Pb.

0,244 g gaben 0,256 g CO^2 entsprechend 28,7 Proz. C und 0,046 g H^2O entsprechend 2,1 Proz. H.

	Berechnet für $C^{10}H^8PbO^5$	Gefunden
C	= 28,9 %	28,68 %
H	= 1,9 —	2,1 —

Die aus dem Bleisalze durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrats vom Schwefelblei und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser oder durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure zersetzten Lösung des Bleisalzes mit Äther erhaltene freie Säure krystallisiert aus Wasser in derben, weifsen und sehr harten, bei 210° schmelzenden Nadeln, welche die S. 192 geschilderten Eigenschaften besitzen. Darnach bildet sich beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd und Wasser nach der Gleichung:

$$C^{10}H^8O^4 + PbO = C^{10}H^8PbO^5$$

das Bleisalz einer Säure $C^{10}H^{10}O^5$, welche ich als Anemonsäure bezeichne. Die Bildung dieses Bleisalzes bestätigt die auf anderem Wege schon ermittelte Molekularformel $C^{10}H^8O^4$ für das Anemonin. Das von Fehling analysierte bleiärmere (42,5 %) Salz ist unzweifelhaft durch freies Anemonin verunreinigt gewesen. Dies ist bei unzureichend langem Kochen des Anemonins mit dem Bleioxyd, wie ich auch Gelegenheit hatte, wiederholt zu beobachten, stets der Fall. Dagegen haben Löwig und Weidmann (l. c.) schon ein aus Anemonin und Bleioxyd dargestelltes Bleisalz untersucht, dessen Zusammensetzung bezüglich des Gehaltes an Bleioxyd mit dem von mir untersuchten übereinstimmt. Löwig und Weidmann fanden 53,79 Proz. PbO, während die Formel $C^{10}H^8PbO^5$ 53,7 Proz. PbO verlangt.

Einwirkung von Salzsäure auf Anemonin.

(Anemoninsäure.)

Kocht man gepulvertes Anemonin mit 20 proz. Salzsäure, so löst sich dasselbe zunächst mit schwach rosaroter, später tief kirschroter

und zuletzt gelbroter Farbe zu einer stark fluoreszierenden Flüssigkeit auf. Dampft man diese zur Trockne und erwärmt den Rückstand auf dem Wasserbade bis zur Verjagung der Salzsäure, so bleibt eine spröde, amorphe Masse zurück, welche sich nur unvollständig wieder in Wasser löst, eine braunrote, in Wasser weichwerdende harzige Masse zurücklassend. Die mit Wasser verdünnte gelbrote salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz überschüssiger Natronlauge, Ammoniak oder Barytwasser tief gelb; Zusatz von Mineralsäure entfärbt diese Lösungen. Die nach Verjagung der Salzsäure zurückbleibende, in kaltem Wasser leicht lösliche Säure giebt durch Neutralisation mit Ätznatron oder Barythydrat amorphe in Wasser leicht lösliche Salze. Die Lösungen dieser Salze geben mit salpetersaurem Silber einen weifsen, amorphen, in Wasser schwerlöslichen, mit Bleiacetat einen gelblich weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die wässerige Säurelösung mit reinem Ätznatron vorsichtig neutralisiert und die gelbrot gefärbte Salzlösung, welche keine Neigung zur Krystallisation besafs, zur Trockne verdampft. Das Natriumsalz hinterblieb als braunrotes, sprödes, amorphes und sehr hygroskopisches Pulver, dessen wässerige Lösung Fehling'sche Lösung und Silbernitratlösung in der Wärme stark reduzierte.

0,2065 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,102 g Na^2SO^4 = 0,03401 entsprechend 16,4 % Na.

Die Formel $C^{10}H^{10}Na^2O^6$ verlangt 16,5 % Na.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit einer Lösung von Silbernitrat gefällt, der voluminöse weisse Niederschlag mit Hilfe der Saugpumpe schnell auf einem Filter sorgfältig ausgewaschen und rasch im Dunkeln getrocknet. Trotz dieser Vorsichtsmafsregeln bildete das trockene Silbersalz ein braun gefärbtes Pulver.

0,342 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen

0,165 g Ag = 48,2 Proz.

Die Formel $C^{10}H^{10}Ag^2O^6$ verlangt 48,7 Proz.

Da auch beim Kochen mit verdünnter, 10prozentiger Salzsäure die erhaltene gelbrote, fluorescierende Lösung des Anemonins beim Eindampfen zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure die gröfste Menge des Anemonins in harzige, in Wasser unlösliche Verbindungen

übergeführt wird, andere Wege zur Beseitigung der Salzsäure sich aber als nicht gangbar erwiesen, so wurde zunächst das

Verhalten des Anemonins gegen verdünnte Schwefelsäure

studiert. Anemonin löst sich in erwärmter verdünnter Schwefelsäure zunächst ohne Färbung auf. Die Lösung färbte sich beim Eintragen gröfserer Mengen gelblich grün, erhielt starke Fluorescenz und nahm auf Zusatz von Natronlauge oder Barytwasser bis zur alkalischen Reaction eine tiefzeisiggelbe Färbung an.

Die durch Kochen von 4 g Anemonin mit 20prozentiger Schwefelsäure am Rückflufskühler erhaltene gelbgrüne Lösung wurde nach dem Erkalten zur Entfernung der Schwefelsäure mit Barytwasser übersättigt, und die prachtvoll zeisiggelb-gefärbte Lösung von dem Baryumsulfat abfiltriert, das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Ätzbaryts mit Kohlensäure gesättigt, zur Zerstörung des gebildeten sauren kohlensauren Baryums aufgekocht, filtriert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Es hinterblieb als Rückstand ein Baryumsalz, welches nach dem Zerreiben ein gelbliches, völlig amorphes Pulver darstellte, welches in kaltem Wasser leicht mit gelber Farbe löslich ist.

0,4015 g des bei 100° getrockneten Baryumsalzes lieferten 0,2615 g $BaSO^4$ entsprechend 38,3 Proz. Ba.

Die Formel $C^{10}H^{10}O^6Ba$ verlangt 38 Proz. Ba.

Die wässerige Lösung des Baryumsalzes reduzierte kräftig Fehling'sche Lösung, ebenso Silbernitratlösung beim Erwärmen. Bleiacetatlösung gab einen gelblich weifsen, salzsaures Phenylhydrazin einen gelbbraunen Niederschlag.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die konzentrierte wässerige Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitratlösung gefällt, der entstehende voluminöse und gelatinöse, amorphe Niederschlag gesammelt, unter Benutzung der Saugpumpe so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Baryum mehr gab und dann unter Abschlufs des Lichtes bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Da das Auswaschen des gelatinösen Niederschlags nur langsam von statten ging, so war nicht zu vermeiden, dafs derselbe zum Teil in Lösung ging und Zersetzung unter Bräunung erfuhr.

Das trockene Silbersalz bildete ein amorphes grauweifses Pulver. 0,168 g hinterliefsen beim Glühen 0,081 g entsprechend 48,3 Proz. Ag.

Die Formel $C^{10}H^{10}O^6Ag^2$ verlangt 48,7 Proz.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurde die wässerige Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetatlösung versetzt und der entstehende gelblich weifse, amorphe Niederschlag gesammelt und ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildete das Bleisalz ein gelblich gefärbtes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver.

0,371 g gaben 0,263 g $PbSO^4$ entsprechend 48,2 Proz. Pb.
Die Formel $C^{10}H^{10}PbO^6$ verlangt 47,9 Proz. Pb.

Verhalten des Anemonins gegen Natron- und Kalilauge.

Erwärmt man Anemonin mit Kali- oder Natronlauge, so löst es sich in diesen, indem es die alkalische Reaktion derselben aufhebt, mit tief gelbroter Farbe auf. Zusatz von Mineralsäuren bis zur sauren Reaktion entfärbt diese Lösungen. Fein gepulvertes Anemonin wurde in Wasser verteilt und unter allmäligem Zusatz von so viel reiner, aus metallischem Kalium oder Natrium hergestellter Alkalilauge gekocht, dafs die tief gelbrot gefärbte Lösung neutral reagierte, dann wurde vom ungelösten Anemonin abfiltriert und eingedampft. Die so erhaltenen Kalium- und Natriumsalze bilden vollkommen amorphe, gelbrote bis braunrote, nach dem Trocknen über Schwefelsäure spröde Massen. Dieselben sind sehr hygroskopisch, zerfliefsen schon nach kurzem Verweilen an der Luft zu braunroten, oder gelbroten Flüssigkeiten. Die gelbroten Lösungen reduzieren Fehling'sche Lösung und Silbernitratlösung in der Wärme, geben mit Bleiacetatlösung einen gelblich weifsen, mit salzsaurem Phenylhydrazin einen gelbbraunen Niederschlag.

0,341 g verloren bei 110° 0.036 = 10,6 % H^2O und gaben 0,1530 g Na^2SO^4 = 14,6 % Na.
0.2180 g verloren bei 140° 0,0235 = 10,8 % H^2O
0,308 g getrocknetes Salz gaben 0,153 g Na^2SO^4 = 0,04956 entsp. 16,2 % Na.
0,1945 g bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,3035 g CO^2 = 42,2 % C und 0,0698 g H^2O = 3,9 % H.

Die Formel $C^{10}H^{10}Na^2O^6 + 2\,H^2O$ verlangt 11,3 % H^2O und 14,9 % Na.

Berechnet für $C^{10}H^{10}Na^2O^6$	Gefunden
C = 42,5	42,2
H = 3,5	3,9
Na = 16.5	16,2

Darnach verläuft der Prozefs der Einwirkung von Natronlauge auf Anemonin nach der Gleichung:

$$C^{10}\,H^{8}\,O^{4} + 2\,Na\,OH = C^{10}\,H^{10}\,Na^{2}\,O^{6}.$$

Dafs wirklich 1 Molekül Anemonin 2 Moleküle Natriumhydroxyd aufnimmt, um in das Natriumsalz einer der Formel $C^{10}\,H^{12}\,O^{6}$ entsprechend zusammengesetzten Säure überzugehen, ist zum Überflufs noch durch die folgenden Versuche bewiesen.

I) 0,2595 g Anemonin wurden in 5 ccm Normal-Natronlauge in der Wärme gelöst und der Überschufs an Natronlauge mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitriert. Es wurden hierzu 22 ccm verbraucht, mithin hatte das Anemonin 2,8 ccm Normal-Natronlauge gebunden.

II) 0,5105 g Anemonin wurden in 10 ccm Normal-Natronlauge in der Wärme gelöst und zum Rücktitrieren des Überschusses an Natronlauge 43,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure gebraucht; mithin hatte das Anemonin 5,68 ccm Normal-Natronlauge gebunden.

III) 0,248 g Anemonin wurden in 5 ccm Normal-Natronlauge gelöst und zum Rücktitrieren des Überschusses 23 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure verbraucht, mithin hatte das Anemonin 2,7 ccm Normal-Natronlauge gebunden.

Theoretisch wären erforderlich gewesen bei I) 2,7 ccm; bei II 5,3 ccm; bei III) 2,6 ccm Normal-Natronlauge.

Verhalten des Anemonins gegen Barytwasser.

Das Verhalten des Anemonins gegen Barytwasser studierten zuerst Löwig und Weidmann (l. c.). Als Reaktionsprodukt fanden sie das Baryumsalz einer Säure, welche sie Anemoninsäure benannten. Dieselbe unterscheidet sich nach den genannten Forschern von dem Anemonin durch ein Mehr von zwei Molekülen Wasser, ihre Zusammensetzung ist $C^{7}H^{10}O^{6}$, während das Anemonin nach Löwig eine der Formel $C^{7}H^{6}O^{4}$ entsprechende Zusammensetzung besitzt. Kocht man gepulvertes Anemonin mit Barytwasser, so löst es sich mit tief gelbroter Farbe auf. Bei Anwendung eines Überschusses von Barytwasser entstehen gleichzeitig rotgelbe Flocken, welche wohl aus einem basischen Salze bestehen, da sie sich in einer wässerigen Anemoninlösung wieder mit gelber Farbe lösen. Die schwach alkalisch reagierende Lösung des Baryumsalzes wurde mit Kohlensäure vom überschüssigen Ätzbaryt befreit, filtriert und die Kohlensäure durch Erwärmen verjagt. Die fluorescierende tief gelb gefärbte Flüssigkeit gab mit Bleiacetat einen gelben flockigen, mit

Kupferacetat einen grünlichen, mit Silbernitrat in der Kälte einen gelblich weifsen, voluminösen in der Hitze sich unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzenden Niederschlag. Phenylhydrazin veranlafste gelbbraune Fällung. Fehling'sche Lösung wurde nach Ausfällen des Baryums mit Natriumcarbonat reduziert.

Aus einem Teil dieser Lösung wurde durch Eindampfen das Baryumsalz als gelbbraune, amorphe, in Wasser mit orangegelber Farbe leicht lösliche spröde Masse erhalten.

0.332 g des bei 105° getrockneten Salzes lieferten 0.215 $BaSO^4$ entsprechend 0.1264 = 38 Proz. Ba.

Die Formel $C^{10}H^{10}BaO^6$ verlangt 38 Proz. Ba.

Das durch Fällen eines anderen Teils der Lösung mit Bleiacetat erhaltene Bleisalz bildete ein gelblich weifses in Wasser unlösliches Pulver.

0.371 g des Salzes lieferten 0.263 $PbSO^4$ entsprechend 48.2 Proz. Pb.

Berechnet für die Formel $C^{10}H^{10}PbO^6$: 47.9 Proz. Pb.

Ein dritter Teil der Baryumsalzlösung wurde mit Silbernitratlösung gefällt und der weifse, sehr voluminöse und gelatinöse Niederschlag mit Benutzung der Saugpumpe auf einer perforierten Porzellanplatte gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Baryum ausgewaschen und im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Infolge der gelatinösen Beschaffenheit des Niederschlages ging das Auswaschen nur langsam von statten, sodafs schon hierbei, mehr noch beim Trocknen Zersetzung des Silbersalzes, äufserlich kennbar durch Braunfärbung, nicht zu umgehen war. Das Salz enthielt deshalb auch einen höheren Silbergehalt, als die Formel beansprucht.

0.341 g hinterliefsen beim Glühen 0,178 g Ag = 51,9 Proz. Ag.

Die Formel $C^{10}H^{10}Ag^2O^6$ verlangt 48,7 Proz.

Die aus dem Baryumsalze durch genaue Ausfällung mit Schwefelsäure und Eindunsten des Filtrats vom Baryumsulfat gewonnene freie Säure, die Anemoninsäure, bildet eine spröde, braune, sehr hygroskopische Masse ohne krystallinisches Ansehen. Als solche wurde die Säure auch aus dem wiederholt beschriebenen Bleisalze durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhalten. Es hinterblieb ein brauner Sirup, der im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer braunen spröden Masse erstarrte, die zerrieben ein lichtbraunes, amorphes, bei 116 –117° C. schmelzendes Pulver darstellt.

Aus dem Verhalten des Anemonins beim Kochen mit Säuren, verdünnten Alkalien und Ätzalkalien folgt, dafs dieses unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in eine zweibasische Säure, die Anemoninsäure, verwandelt wird, welche sich von der beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd und Wasser entstehenden Anemonsäure durch ein Minus von 1 Mol. Wasser unterscheidet.

Nachdem nachgewiesen, dafs 3 von den im Molekül des Anemonins vorhandenen Sauerstoffatomen in Form der Gruppe $\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O$ anwesend sind, liefs ich es zunächst meine Aufgabe sein, den Charakter des vierten Sauerstoffatoms festzustellen. Ich habe an anderer Stelle schon erwähnt, dafs Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Anemonin ohne Einwirkung sind. Da aber durch die event. auftretende Salzsäure eine Regeneration von Anemonin stattfinden konnte, so wurde zur Entscheidung der Frage nach der Gegenwart einer Hydroxylgruppe noch die

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anemonin

studiert. Die Versuche lehrten, dafs hierbei die Bildung einer dem Anemonin isomeren Verbindung stattfindet, welche ich

Isoanemonin

nennen will. Zur Darstellung desselben wurden 3 g Anemonin mit 10 g Essigsäureanhydrid im Rohr während drei Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre war kein Druck vorhanden. Der Inhalt der Röhre bestand aus unverändertem Acetanhydrid und einem amorphen, gelblich weifsen pulverigen Körper. Derselbe wurde gesammelt, mit Wasser bis zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids gekocht, mit frischen Mengen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Isoanemonin stellt ein gelblich weifses Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Chloroform und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Beim Kochen mit Kali- und Natronlauge färbt es sich, dabei etwas aufquellend, braunrot, beim Erhitzen mit Salzsäure bleibt es unverändert; erhitzt, färbt es sich dunkel, verkohlt, ohne zu schmelzen und verbrennt nach dem Entweichen stechend riechender Dämpfe mit leuchtender Flamme. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden beim Kochen reduziert.

Zusammensetzung.

I. 0,2010 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4558 g CO^2 = 62,1 Proz. C und 0,0840 g H^2O = 4,63 Proz. H.

II. 0,186 g gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,421 g CO^2 = 62 Proz. und 0,0884 g H^2O = 4,6 Proz. H.

Berechnet für $C^{10}H^8O^4$	Gefunden	
	I.	II.
C = 62,4 Proz.	62,1 Proz.	62,0 Proz.
H = 4,3 „	4,63 „	4,6 „

Die kräftig reduzierende Wirkung des Anemonins auf Fehling'sche Lösung und Silberlösung machte die Gegenwart einer Aldehyd- oder Ketongruppe wahrscheinlich. Durch das Verhalten des Anemonins gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Nitroprussidnatrium, Ammoniak und saures schwefligsaures Natrium ist die Anwesenheit einer solchen im Anemonin bestimmt nachgewiesen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anemonin.

Anemonin vereinigt sich als Säureanhydrid und Keton (bezw. Aldehyd) mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu einer Verbindung der Formel:

$$C^{10}H^8O^2N^4C^{12}H^{12} \text{ oder } C^7H^7 \begin{cases} CH \cdot N \cdot NH \cdot C^6H^5 \\ CO \\ CO \end{cases} > N \cdot NH \cdot C^6H^5$$

Zur Darstellung derselben wurden 3 g gepulvertes Anemonin mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit im Kölbchen erwärmt, das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des Phenylhydrazins ausgekocht, und der in diesem unlösliche Anteil in Spiritus gelöst. Beim Verdunsten der spirituösen Lösung hinterblieb die Phenylhydrazinverbindung als vollkommen amorphe, braungelbe, spröde Masse. Dieselbe ist in kaltem Alkohol leicht mit tiefgelber Farbe, nicht in Wasser löslich.

Zusammensetzung.

1) 0,129 g gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale bei 23° und 757 mm 17,7 ccm = 0,01984 g = 15,3 Proz. Stickstoff.

2) 0,2175 gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale bei 23° und 760 mm 28 ccm = 0,0315088 g = 14,5 Proz. Stickstoff.

3) 0,1562 g gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale bei 16° und 756 mm 21,5 ccm = 0,024865 g = 15,8 Proz. Stickstoff.

Berechnet für $C^{10}H^8O^2N^4C^{12}H^{12}$	Gefunden		
	I.	II.	III.
N = 15,1 Proz.	15,3 Proz.	14,5 Proz.	15,8 Proz.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Anemonin.

Das Anemonin vereinigt sich unter Austritt von Wasser mit einem MolekülHydroxylamin zu einem Oxim von der Zusammensetzung $C^{10}H^8O^3(N.OH)$, dem Anemonoxim. Zur Darstellung desselben wurden 1 Molekül Anemonin, die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin, sowie die berechnete Menge Natriumcarbonat und 10 Teile Alkohol mehrere Stunden auf 110° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Der schwach gelb gefärbte Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt das Oxim in gelblich weifsen Nadeln, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten werden. Eine nähere Untersuchung derselben steht noch aus.

Einwirkung von Anemonin auf saures schwefligsaures Natrium.

Trägt man gepulvertes Anemonin in eine gesättigte wässerige Lösung von saurem Natriumsulfit ein, dann lösen sich beträchtliche Mengen desselben bei nur gelindem Erwärmen auf. Die entstehende Verbindung von Anemoninschwefligsaurem Natrium ist sowohl in Wasser, wie in Weingeist leicht löslich. Auf Zusatz von absolutem Alkohol fällt aus der, wie beschrieben, bereiteten wässerigen Lösung zunächst nur saures Natriumsulfit, in den Mutterlaugen verbleibt das Anemoninschwefligsaure Natrium. Die Isolierung desselben in reinem Zustande ist nicht gelungen.

Verhalten des Anemonins gegen Nitroprussidnatrium.

Die Verwendung des Nitroprussidnatriums als Reagens auf Aldedyde und Ketone ist erst kürzlich von Béla von Bittó*) eingehend studiert worden. Darnach tritt in Lösungen von Aldehyden und Ketonen, sobald gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, auf Zusatz einer Lösung von Nitroprussidnatrium und darauffolgendem von Alkali eine Färbung ein. Diese verschwindet auf Zusatz organischer Säuren allmählig, ohne dafs vorher ein Farbenumschlag stattfindet.

*) Annal. der Chemie 267, 372.

sofern Aldehyde vorliegen; bei Ketonen dagegen findet ein Farbenumschlag stets statt, bevor die Farbe allmählig verblafst.

Fügt man zu der wässerigen oder verdünnt-weingeistigen Lösung des Anemonins 1 ccm einer 0,5 prozentigen Nitroprussidnatriumlösung und macht darauf mit Natronlauge alkalisch, so tritt eine kirschrote Färbung ein, welche nach längerem Stehen vergilbt, auf Zusatz von Essigsäure aber sofort in ein prachtvolles Violettrot umschlägt, das nach längerem Stehen ebenfalls verschwindet.

Danach zeigt das Anemonin den Charakter eines Ketons; ebenso wie Anemonin verhalten sich die Lösungen der Anemoninsäure und Anemonsäure (s. S. 193.)

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Anemonin.

Kocht man Anemonin mit spirituösem Ammoniak, dann krystallisiert beim Erkalten unverändertes Anemonin aus; erhitzt man aber Anemonin mit einer gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im Überschufs in Röhren auf 100° während drei Stunden und verdunstet die erhaltene schwachgelb gefärbte Lösung, so hinterbleibt ein gelb gefärbtes mikrokrystallinisches Pulver; dieses ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, entwickelt beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak und schmilzt bei 68—69° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Es stellt nicht, wie erwartet wurde, eine Imidverbindung dar, sondern eine Amidverbindung der Formel $C^{10}H^{15}N^3O^3$ oder

$$C^7H^8\begin{cases} C\begin{cases} NH^2 \\ OH \end{cases} \\ CONH^2 \\ CONH^2 \end{cases}$$

1) 0,1350 gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 22,5 ccm N bei 24° und 764 mm = 0,025368 g = 18,8 % N.
2) 0,1565 g gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 25 ccm N bei 21° und 764 mm = 0,02997 g = 19,14 % N.
3) 0,112 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,220 g Kohlensäure = 53,6 % C und 0,069 g H^2O = 6,8 % H.

Berechnet für $C^{10}H^{15}N^3O^3$		Gefunden I.	II.	III.
C = 53,3	Prozent	—	—	53,6
H = 6,7	„	—	—	6,8
O = 21,3	„	—	—	—
N = 18,7	„	18,8	19,1	—

Einwirkung von Brom auf Anemonin.

Hanriot[1]) hat durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Anemonin in Chloroform ein Anemonintetrabromid erhalten, dessen Zusammensetzung die Formel $C^{15}\ H^{12}\ Br^4\ O^6$ ausdrücken sollte. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Anemonin in Chloroform ist zunächst keine Einwirkung des Broms zu bemerken. Läfst man die Mischung aber nur kurze Zeit in einer verschlossenen Flasche bei mäfsiger Temperatur (20—30°) stehen, so verschwindet bald, ohne dafs Entwickelung von Bromwasserstoff stattfindet, die Farbe des Broms. Aus der farblos gewordenen Lösung erhält man neben unverändertem Anemonin ein nur schwierig krystallisierendes Bromderivat. Läfst man aber eine Lösung von 1 Molekül (2,0) Anemonin in Chloroform mit 2 Molekülen (3,20) Brom in einer verschlossenen Flasche in mäfsiger Wärme stehen, bis die Farbe des Broms nahezu verschwunden ist, so erhält man beim Verdunsten des Chloroforms ein weifses, krystallinisches, stark bromhaltiges Pulver. Dasselbe ist schwer in Chloroform und Benzin, leichter in Spiritus löslich. Es beginnt sich bei 180° zu zersetzen und schmilzt bei 205° C. zu einer braunen Flüssigkeit. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Anemonintetrabromids, $C^{10}\ H^8\ Br^4\ O^4$.

0,232 gaben mit chlorfreier Salpetersäure und Silbernitrat auf 180° erhitzt 0,340 Ag Br entsprechend 62,3 % Br.

Die Formel $C^{10}\ H^8\ Br^4\ O^4$ verlangt 62,5 % Br.

Durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entsteht ein Hydroanemonin, das bei gegen 80° schmilzt, aber noch nicht näher untersucht wurde, ebenso wie die bei Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung und von Salzsäure in Abwesenheit von Wasser entstehenden Produkte.

Die Ergebnisse der im Vorstehenden geschilderten Untersuchungen lassen sich kurz in dem Folgenden zusammenfassen:

1. Der scharfe brennende Geschmack und die reizende Wirkung der Anemonen und vieler Ranunkeln im frischen Zustande sind auf den Gehalt an Anemonenkampfer, einen Körper von bisher unbekannter Zusammensetzung, zurückzuführen. Derselbe zersetzt sich bald nach der Isolierung unter nicht näher bekannten Bedingungen, dsgl.

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, 36 u. 103.

beim Trocknen der Pflanzen in Anemonin und Isoanemonsäure. Daneben kommen in den genannten Pflanzen praeexistierend oder als secundäre Zersetzungsprodukte Anemonin, sowie zwei Säuren Anemonsäure und Anemoninsäure vor.

2. Das Anemonin besitzt entgegen früheren Angaben die Molekularformel $C^{10}H^8O^4$. Nach seinem chemischen Verhalten ist das Anemonin als das Anhydrid einer zweibasischen Säure anzusehen, aufserdem enthält es eine Aldehyd- oder Ketongruppe, aber keine Hydroxyl- und Oxalkylgruppe.
3. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Anemonin in eine isomere Verbindung, das Isoanemonin über.
4. Das Anemonin ist eine ungesättigte Verbindung, welche sich direkt ohne Abspaltung von Bromwasserstoff mit vier Atomen Brom vereinigt.
5. Die in den Anemonen und Ranunkeln in geringer Menge vorkommenden Säure, die Anemonsäure, entsteht auch beim Kochen einer wässerigen Lösung von Anemonin mit Bleioxyd. Sie ist nach der Formel $C_{10}H_{10}O_5$ zusammengesetzt, ist zweibasisch und enthält eine Aldehydgruppe bezw. Ketongruppe.
6. Die in den Anemonen und Ranunkeln in geringer Menge vorkommende Anemoninsäure, $C^{10}H^{12}O^6$ entsteht auch beim Erwärmen von Anemonin mit Säuren (verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure) oder Basen (Kalilauge, Barytwasser). Sie ist zweibasisch und wahrscheinlich entsprechend der Formel

$$C^7H^8\begin{cases} C(OH)^2 \\ COOH \\ COOH \end{cases}$$

zusammengesetzt.

7. Die als Spaltungsprodukte des Anemonenkampfers erwähnte amorphe Isoanemonsäure besitzt die gleiche Zusammensetzung, wie die Anemonsäure, von der sie sich vielleicht unterscheidet, wie das Isoanemonin vom Anemonin.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

40. Ueber Scopolamin[1]

(Hyoscin)

von Ernst Schmidt.

(Erste Mitteilung.)

Die Untersuchungen, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn C. Siebert über die Bestandteile der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* ausführte[2]), lehrten, dafs die mydriatische Wirkung dieser Droge im wesentlichen auf das Vorkommen von Hyoscyamin in derselben zurückzuführen ist. In meiner damaligen Mitteilung über diese Versuche (dieses Archiv 1890, 142) erwähnte ich bereits, dafs Herr C. J. Bender die grofse Freundlichkeit gehabt hätte, mir einen 1,5 cm langen, 1 cm breiten und fast 1 cm dicken, prächtig ausgebildeten Krystall von Hyoscinhydrobromid, sowie gut ausgebildete Krystalle von Hyoscin selbst zu übermitteln, welche von ihm bei der Verarbeitung von 100 kg *Scopolia atropoïdes* gewonnen waren. Es sei mir gestattet, Herrn Bender für diese Liberalität auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Bei einer näheren Untersuchung dieses krystallisierten Hyoscins und Hyoscinhydrobromids, welche schon insofern ein gewisses Interesse in Anspruch nahm, als das Hyoscin im krystallisierten Zustande bisher überhaupt nicht bekannt war, hat sich jedoch herausgestellt, dafs in diesen Präparaten nicht das von Ladenburg[3]) als „Hyoscin" bezeichnete Alkaloid, sondern vielmehr eine andere, in ihrer Zusammensetzung von den bisher bekannten Mydriaticis abweichende Base vorlag.

Die im Anschluſs an diese Versuche ausgeführte Prüfung von Hyoscinpräparaten des Handels ergab dann weiter, wie aus den nachstehenden Untersuchungen hervorgeht, das bemerkenswerte Resultat, dafs auch diese im wesentlichen nur aus den Salzen der Base

---

[1]) Apotheker-Zeitung 1890, S. 186 und 1891, S. 522.

[2]) Dieses Archiv 1890, S. 142.

[3]) Annalen der Chemie 206, 299 und Ber. d. Deutschen chem. Ges. **14**, 1870.

$C^{17}H^{21}NO^4$ und nicht, wie bisher angenommen wurde, aus denen eines Isomeren des Atropins und Hyoscyamins: $C^{17}H^{23}NO^3$ bestehen.

Auch die Base, welche seiner Zeit Ladenburg (l. c.) als „Hyoscin" neben Hyoscyamin und Atropin aus dem Hyoscyamussamen isolierte, ist der Hauptmenge nach jedenfalls kein Isomeres letzterer Alkaloide, sondern ist vielmehr mit der im Nachstehenden beschriebenen Base $C^{17}H^{21}NO^4$ zu identifizieren.

Unter diesen Verhältnissen lag der Gedanke nahe, die Bezeichnung „Hyoscin" auf die Base der Formel $C^{17}H^{21}NO^4$ zu übertragen, umsomehr als die Hyoscinsalze des Handels jetzt der Hauptmenge nach nur aus den Salzen letzteren Alkaloids bestehen. Ich habe jedoch von einer derartigen Namensübertragung vorläufig Abstand genommen, da man einesteils bisher gewöhnt ist, unter der Bezeichnung „Hyoscin" ein Isomeres des Atropins und Hyoscyamins zu verstehen, anderenteils die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen ist, dafs sich doch noch ein derartiges Isomeres in der Hyoscyamuspflanze oder in einer anderen Solanacee vorfindet (vgl. unten), welches dann berechtigter Weise mit dem bisherigen Namen „Hyoscin" zu belegen sein würde.

In Erwägung dieser Gründe und unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs in der älteren Litteratur bereits noch ein weiterer Körper[1]) mit dem Namen „Hyoscin" bezeichnet wird, habe ich, um Verwechselungen nach Möglichkeit zu vermeiden, das bisher für Hyoscin gehaltene Alkaloid der Formel $C^{17}H^{21}NO^4$, welchem ich zunächst in der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* begegnete, mit dem Namen „Scopolamin" belegt. Es mag jedoch gleich an dieser Stelle erwähnt werden, dafs das Vorkommen des Scopolamins nicht auf die Wurzel von *Scopolia atropoïdes* beschränkt ist, vielmehr findet sich dasselbe, wie aus nachstehendem hervorgeht, in beträchtlicher Menge auch in dem Hyoscyamussamen und in gewissen Duboisiablättern, sowie in sehr geringen Quantitäten in dem Stechapfelsamen, in den Belladonnawurzeln und vielleicht noch in anderen mydriatisch wirkenden Pflanzen.

---

[1]) Als „Hyoscin" bezeichneten ursprünglich Reichardt und Höhn (Annalen der Chemie 157, 107) das als Spaltungsprodukt des Hyoscyamins resultierende Tropin.

I. Scopolamin aus der Wurzel
von *Scopolia atropoïdes*.

Freie Base: $C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$.

Das von Herrn C. J. Bender als Hyoscin bezeichnete, aus der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* isolierte Alkaloid bildete luftbeständige, durchsichtige, ziemlich ansehnliche (erbsengrofse) Krystallfragmente, welche sich als wenig löslich in Wasser, als leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform und verdünnten Säuren erwiesen. Die alkoholische Lösung zeigte alkalische Reaktion. In seinem Gesamtverhalten stellte sich das vorliegende Alkaloid durchaus dem Atropin und Hyoscyamin zur Seite, so dafs sich in den üblichen Identitätsreaktionen kein Unterschied bemerkbar machte.

Im lufttrockenen Zustande schmolzen die Krystalle bei 59° C. zu einem farblosen Liquidum, welches auch nach längerer Aufbewahrung nicht wieder krystallinisch erstarrte. Wurden die Krystalle über Schwefelsäure aufbewahrt, so verwandelten sie sich allmählich, unter Gewichtsverlust, in eine farblose, amorphe, vollständig durchsichtige, fast glasartige Masse, die bisher nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Die Analyse der Base ergab folgende Daten:

1. 0,210 g verloren beim Trocknen über Schwefelsäure und allmählich bei 100° 0,012 g an Gewicht.
2. 0,222 g verloren unter den gleichen Bedingungen 0,0122 g.

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$
H^2O	5,71	5,50	5,60

1. 0,2235 g der lufttrockenen Base lieferten 0,521 g CO^2 u. 0,1483 g H^2O
2. 0,2228 g lieferten 0,521 g CO^2 und 0,146 g H^2O
3. 0,227 g „ 0,530 g CO^2 und 0,148 g H^2O
4. 0,320 g lieferten nach dem Verfahren von Will-Varrentrapp 0,017 g NH^3

	Gefunden				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$
C.	63,57	63,76	63,50	—	63,52
H.	7,37	7,28	7,15	—	7,16
N.	—	—	—	4,39	4,36

Diese Daten führen zu der Formel $C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$. Wollte man auf Grund dieser Werte das analysierte Alkaloid als ein Iso-

meres des Atropins und Hyoscyamins ansprechen, so würde demselben, um die gefundenen Daten mit den berechneten einigermafsen in Einklang zu bringen, die Formel $C^{17}H^{23}NO^3 + 2H^2O$ zuzuerteilen sein. Indessen würde hierbei, abgesehen von der wenig wahrscheinlichen, in diesem Falle erforderlichen Annahme, dafs von jenen 2 Mol. Krystallwasser bei 100° nur 1 Mol. (= 5,54 Proz. Verlust) abgegeben wird, nur eine geringe Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zu konstatieren sein, da die Formel $C^{17}H^{23}NO^3 + 2H^2O$ folgende Werte verlangt:

C	62,77
H	8,31
N	4,30

Scopolamingoldchlorid: $C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + AuCl^3$.

Zur weiteren Kennzeichnung der vorliegenden Base habe ich zunächst das Golddoppelsalz derselben dargestellt. Letzteres krystallisiert aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser in glänzenden, häufig bis 2 cm langen, ziemlich breiten Nadeln, die an den Rändern eine charakteristische kamm- oder sägeförmige Gestalt und meist eine deutliche Streifung zeigen. In kaltem Wasser ist dieses, durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Salz nur sehr wenig löslich. Beim Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung ist eine Trübung derselben, wie sie z. B. beim Erkalten der Lösung des Atropingoldchlorids eintritt, nicht zu beobachten. Der Schmelzpunkt dieses Golddoppelsalzes wurde bei 212–214° C. (uncorr.) ermittelt; Hyoscingoldchlorid schmilzt nach Ladenburg (l. c.) bei 198° C. Im Momente des Schmelzens erfolgt ein starkes Aufschäumen der Masse. Das Scopolamingoldchlorid enthält kein Krystallwasser. Die Analysen dieses Doppelsalzes ergaben folgende Werte:

1. 0,3052 g des Salzes lieferten 0,0932 g Au
2. 0,2891 g „ „ „ 0,088 g „
3. 0,3016 g „ „ „ 0,092 g „
4. 0,2852 g „ „ „ 0,332 g CO^2 und 0,0921 g H^2O
5. 0,290 g „ „ „ 0,3382 g „ „ 0,0926 g „
6. 0,429 g „ „ „ 0,496 g „ „ 0,1389 g „

	Gefunden						Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$C^{17}H^{21}NO^4.HCl + AuCl^3$
C.	—	—	—	31,74	31,80	31,53	31,76
H.	—	—	—	3,60	3,56	3,60	3,42
Au.	30,53	30,46	30,56	—	—	—	30,57

Obige Daten bestätigen die Formel $C^{17}H^{21}NO^4$; ein Golddoppelsalz der Formel $C^{17}H^{23}NO^3 . HCl + AuCl^3$ verlangt:

C. 32,48
H. 3,82
Au. 31,23

Scopolaminhydrobromid: $C^{17}H^{21}NO^4 . HBr + 3 H^2O$.

Der mir von Herrn C. J. Bender als „Hyoscinhydrobromid" übermittelte grofse Krystall (s. S. 207) stimmte in der Form, soweit sich dies ohne direkte krystallographische Messungen entscheiden liefs, mit den Angaben überein, welche von Ladenburg und Fock (Ber. d. chem. Ges. 14, 1872) über das Hyoscinhydrobromid vorliegen. Auch in den Löslichkeitsverhältnissen, in dem Verhalten beim Trocknen, sowie in dem Wasser- und Bromgehalte konnten keine wesentlichen Abweichungen von den Angaben, welche Ladenburg über das Hyoscinhydrobromid macht, konstatiert werden.

Die Analyse dieses Salzes lieferte folgende Daten:

1. 0,243 g verloren über Schwefelsäure 0,030 an Gewicht.
2. 0,313 g „ „ „ 0,0382 „ „

Bei dem darauf folgenden Trocknen bei 100° C. trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C^{17}H^{21}NO^4 . HBr + 3 H^2O$
H^2O.	12,34	12,20	12,32.

0,218 g der bei 100° getrockneten Substanz ergaben 0,1056 g Ag Br. entsprechend 21,11 Proz. Br.

Die Formel $C^{17}H^{21}NO^4 . HBr$ verlangt 20,84 Proz. Br.

Ladenburg erteilt dem lufttrocknen Hyoscinhydrobromid die Formel $C^{17}H^{23}NO^3 . HBr + 3\frac{1}{2} H^2O$, der bei 100° C. getrockneten Verbindung die Formel $C^{17}H^{23}NO^3 . HBr + \frac{1}{2} H^2O$. Hierfür berechnen sich:

		Gefunden: (Ladenburg)	Schmidt	
H^2O.	12,47	12,27	12,34	12,20
Br.	21,11	20,84	21,11	—

Das aus dem Bender'schen Hydrobromid, nach Umsetzung mit Chlorsilber, dargestellte Golddoppelsalz stimmte in der Form, in den Löslichkeitsverhältnissen, in dem Schmelzpunkte und in der Zusammensetzung vollständig mit dem im Vorstehenden beschriebenen Scopolamingoldchlorid überein.

Die Analyse desselben ergab folgende Werte:

1. 0,3016 g lieferten 0,092 g Au.
2. 0,2914 g „ 0.340 g CO^2 und 0,0936 g H^2O.

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C^{17}H^{21}NO^4$, $HCl + AuCl^3$
C.	—	31,82	31,76
H.	—	3,57	3,42
Au.	30,50	—	30,57

In dem analysierten Krystalle lag somit nicht das Hydrobromid des Hyoscins, sondern das Hydrobromid der im Vorstehenden beschriebenen Scopoliabase, des Scopolamins, vor.

Gelegentlich der Untersuchungen, die ich früher über die Bestandteile der Wurzel von *Scopolia atropoïdes* ausführte[1]), gelang es mir aus den ersten Anteilen der Fällungen, welche durch Goldchlorid in der salzsauren Lösung der betreffenden Alkaloide resultierten, durch wiederholte Umkrystallisation eine sehr geringe Menge eines Golddoppelsalzes zu isolieren, welches in seinen Eigenschaften mit dem übereinstimmte, welches Ladenburg (l. c.) als Hyoscingoldchlorid beschreibt. Dasselbe bildete schöne gelbe, mäfsig glänzende, kleine Nadeln, welche bei 198—199° C. unter starkem Aufschäumen schmolzen.

Entsprechend dem damaligen Standpunkte unserer Kenntnisse der mydriatisch wirkenden Alkaloide glaubte ich die betreffende Base, welche mir nur in sehr geringer Menge vorlag, als „Hyoscin" ansprechen zu sollen. Nachdem sich jedoch das von Herrn C. J. Bender aus derselben Droge in gröfserer Menge isolierte „Hyoscin" nur als Scopolamin erwiesen hat, glaube ich annehmen zu müssen, dafs auch das damals von mir analysierte Golddoppelsalz im Wesentlichen nur aus Scopolamingoldchlorid bestand, umsomehr als die ermittelten analytischen Werte in der Mitte stehen zwischen denen, welche die Formeln des Scopolamin- und Hyoscingoldchlorids erfordern:

	Gefunden:	Berechnet für:	
		$C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + AuCl^3$	$C^{17}H^{23}NO^3 . HCl + AuCl^3$
C.	32,13	31,76	32,48
H.	3,53	3,42	3,82
Au.	30,94	30,57	31,24

[1]) Dieses Archiv 1890, 436.

Ob das Gleiche auch bei dem Golddoppelsalze der Fall ist, welches ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Henschske [1]) in ebenso geringer Menge aus der Wurzel von *Scopolia japonica* isolierte, mufs ich zunächst dahin gestellt sein lassen, obschon die damals ermittelten Daten nicht auf Scopolamin-, sondern auf Hyoscingoldchlorid hinweisen. Es wurden gefunden:

C. 32,42
H. 3,52
Au. 31,27

II. Scopolamin aus käuflichem Hyoscinhydrobromid.

Nach den vorstehenden Beobachtungen mufste es von Interesse erscheinen, auch das käufliche Hyoscinhydrobromid, welches zum Teil aus Scopoliawurzel, zum Teil aus Hyoscyamussamen dargestellt wird, einer Prüfung zu unterwerfen. Das zu diesem Zwecke von E. Merck in Darmstadt bezogene *Hyoscinum hydrobromicum* bildete ansehnliche, bis 1 cm lange, durchsichtige Krystallfragmente, an denen jedoch eine bestimmte Krystallform nicht zu beobachten war. Dieses Präparat wurde zunächst direkt, ohne weitere Umkrystallisation, der Analyse unterworfen. Hierbei ergab sich folgendes:

1. 0,248 g verloren über Schwefelsäure 0,0305 g an Gewicht.
2. 0,251 g „ „ „ 0,0306 g „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C^{17}H^{21}NO^4 + 3H^2O$
H^2O.	12,29	12,23	12,32

1. 0,2238 g des zunächst über Schwefelsäure, dann bei 100° C. getrockneten (hierbei war eine weitere Gewichtsabnahme nicht zu konstatieren) Salzes lieferten 0,110 Ag Br.
2. 0,210 g lieferten 0,104 g Ag Br.
3. 0,2323 g des getrockneten Salzes ergaben 0,450 g CO^2 und 0,124 g H^2O.

	Gefunden:			Berechnet für:	
	1.	2.	3.	$C^{17}H^{21}NO^4 . HBr$	$C^{17}H^{23}NO^3 . HBr + {}^1/_2H^2O$
C.	—	—	52,82	53,12	53,82
H.	—	—	5,88	5,73	6,59
Br.	20,91	21,02	—	20,84	21,11

Ladenburg fand in dem bei 100° C. getrockneten Hyoscinhydrobromid:

C. 53,27
H. 6,17
Br. 20,84

[1]) Dieses Archiv 1888, 199.

Das aus diesem Hydrobromid, nach Umsetzung mit Chlorsilber, direkt dargestellte Golddoppelsalz, war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser, weder in dem Äufseren, noch in den Löslichkeitsverhaltnissen, noch in der Art der Ausscheidung von dem des Scopolamins zu unterscheiden.

Dasselbe resultierte ebenfalls in den im Vorstehenden beschriebenen, bis 2 cm langen, glänzenden, charakteristischen Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben lag etwas niedriger als der des Scopolamingoldchlorids: bei 210—212° C. (unter Aufschäumen). Die Analyse ergab folgende Werte:

1. 0,2068 g des Salzes lieferten 0,063 g Au.
2. 0,2882 g „ „ „ 0,088 g „
3. 0,318 g „ „ „ 0,365 CO^2 und 0,011 g H^2O

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + Au Cl^3$
C.	—	—	32,03	31,76
H.	—	—	3,46	3,42
Au.	30,46	30,53	—	30,57

Aus den Mutterlaugen dieses, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Golddoppelsalzes resultierten zunächst glänzende, mehr blättrig ausgebildete, bei 204° C. unter Aufschäumen schmelzende Krystalle, deren Zusammensetzung sich der des Hyoscyamingoldchlorids nähert. Es wurden gefunden:

		Berechnet für:
		$C^{17}H^{23}NO^3 . HCl + Au Cl^3$
C.	32,53	32,48
H.	3,33	3,82
Au.	30,98	31,23

Aus den Mutterlaugen letzterer Verbindung konnten endlich noch kleine Mengen von wenig glänzenden, gelben Nadeln gewonnen werden, welche in dem Schmelzpunkte: 198—200° C. und in dem Goldgehalte: 32,2 Proz. mit den Doppelsalzen übereinstimmten, die ich früher aus *Scopolia japonica* und aus *Scopolia atropoïdes* isolierte und nach dem Vorgange von Ladenburg als Hyoscingoldchlorid ansprach (vgl. S. 212 u. 213).

Da die Menge dieser Golddoppelsalze jedoch bei Anwendung von 10 g käuflichen Hyoscinhydrobromids nur eine so geringe war, dafs sich eine vollständige Reinigung derselben durch wiederholte Umkrystallisation nicht realisieren liefs, so vermag ich zunächst nicht

zu entscheiden, ob in jenen Präparaten nur unreines Scopolamingoldchlorid oder wirkliches Hyoscingoldchlorid vorlag.

Aus den vorstehenden Versuchen geht jedenfalls hervor, dafs das Präparat, welches mir als *Hyoscinum hydrobromicum* vorlag, kein ganz einheitliches Salz war. Im Wesentlichen setzte sich dasselbe jedoch nur aus dem Hydrobromid des Scopolamins und nicht aus dem Hydrobromid des Hyoscins-Ladenburg zusammen.

Als Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche dienten nur tadellos ausgebildete Krystalle, welche ohne erhebliche Schwierigkeit durch einfaches Umkrystallisieren des käuflichen *Hyoscinum hydrobromicum* in beträchtlicher Gröfse gewonnen werden konnten. Vermöge seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit scheidet sich das Scopolaminhydrobromid, besonders beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung, direkt in wasserhellen, prächtigen, gestreckten Tafeln aus, welche bisweilen eine Länge von 2—3 cm, eine Breite von 1—2 cm und eine Dicke von 0.5 cm erreichten. Diese Krystalle entsprachen, namentlich wenn sie in allseitig ausgebildeten Einzelindividuen gezüchtet waren, in ihrem Habitus durchaus der Abbildung, welche Ladenburg von dem Hyoscinhydrobromid giebt. Auch bezüglich des sonstigen Verhaltens stimmen meine Beobachtungen mit denen dieses Forschers überein.

Herr Professor Dr. O. Lüdecke in Halle a. S. hatte die Liebenswürdigkeit einen Teil dieser Krystalle einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und auch hierdurch die Übereinstimmung der Krystallform derselben mit der des Hyocinhydrobromids, welches seiner Zeit von A. Fock krystallographisch geprüft wurde, zu konstatieren. Ich werde über die bezüglichen Messungen etc. später eingehend berichten.

Wie bereits in Vorstehendem erörtert wurde, enthält das aus Wasser krystallisierte Scopolaminhydrobromid 3 Mol. Krystallwasser, welche vollständig bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure abgegeben werden. Beim darauffolgenden Trocknen bei 100° findet daher kein Gewichtsverlust mehr statt. Auch bei längerer Aufbewahrung, namentlich in trockner Luft, verlieren die glashellen Krystalle, in Folge einer oberflächlichen Verwitterung, ihre Durchsichtigkeit.

Krystallisiert man das Scopolaminhydrobromid aus heifsem, starkem Alkohol um, so resultieren kleinere Krystalle, die wie nachstehende Daten zeigen, einen geringeren Gehalt an Krystallwasser besitzen. Die Analyse letzterer Krystalle ergab folgende Daten:

1. 0,2625 g verloren 0,0203 g an Gewicht.
2. 0,2108 g „ 0,0166 g „ „
3. 0,3194 g „ 0,0212 g „ „
4. 0,277 g „ 0,0182 g „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H^2O	7,73	7,82	6,63	6,57

Die zu diesen Bestimmungen verwendeten Präparate rühren von zwei verschiedenen Krystallisationen her.

Die Analyse des aus Wasser krystallisierten Scopolaminhydrobromids lieferte dagegen folgende Zahlen:

1. 0,3088 g verloren 0,0378 g an Gewicht.
2. 0,2379 g „ 0,0288 g „ „
3. 0,2722 g „ 0,0336 g „ „

	Gefunden: 1.	2.	3.	Berechnet für: $C^{17}H^{21}NO^4 + 3\ H^2O$
H^2O	12,24	12,11	12,34	12,32

1. 0,2894 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1401 g AgBr.
2. 0,2440 g „ „ „ „ 0,1196 g „
3. 0,2281 g „ „ „ „ 0,1140 g „
4. 0,249 g „ „ „ „ 0,4812 g CO^2 und 0,137 g H^2O.
5. 0,2091 g „ „ „ „ 0,4086 g CO^2. und 0,1145 H^2O.
6. 0,2656 g „ „ „ „ 0,5145 g CO^2. und 0,139 g H^2O.
7. 0,379 g „ „ „ „ nach Will-Varrentrapp 0,0169 g NH^3
8. 0,3246 g lieferten 0,013396 g NH^3.

	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Berechnet für: $C^{17}H^{21}NO^4.HBr$.
C.	—	—	—	52,70	53,2	52,82	—	—	53,12
H.	—	—	—	6,11	6,08	5,81	—	—	5,73
Br.	20,62	20,85	21,11	—	—	—	—	—	20,84
N.	—	—	—	—	—	—	3,67	3,40	3,64

Herr Dr. A. Partheil hatte die Güte die specifische Drehung des Scopolaminhydrobromids im Laurent'schen Halbschattenapparat für eine wässerige Lösung vom specif. Gew. 1,02107 (Wasser von $4^0 = 1$) zu bestimmen.

Die spezifische Drehung des wasserfreien Scopolaminhydrobromids wurde unter Anwendung einer Lösung desselben von 2.5020 g in 35.6514 g Wasser von 15,8 C., ermittelt als:

$$[\alpha]_D = -25^0\,43^1$$

Da die Angaben über die physiologische Wirkung der Hyoscinpräparate des Handels teilweise von einander abweichen, habe ich Herrn Professor Dr. R. Kobert in Dorpat, der sich schon früher eingehend, in Gemeinschaft mit Herrn Sohrt, hiermit beschäftigte, gebeten, das reine Scopolaminhydrobromid einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Die Resultate dieser Untersuchung, für deren Übermittelung ich nicht verfehle, Herrn Professor Kobert auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, finden sich im Nachstehenden zusammengestellt:

Das Scopolamin besitzt alle die Eigenschaften, welche Hyoscin und Atropin gemeinsam haben, d. h. es erweitert die Pupille, lähmt die Speichelsekretion, Schweifssekretion, die motorischen Darmganglien etc. Zwischen Hyoscyamin und Atropin giebt es keine pharmakologischen Unterschiede. Da, wo Atropin und Hyoscin sich unterscheiden, weicht es vom Atropin unzweifelhaft ab:

1. So macht Atropin bei Fröschen schon in sehr kleiner Dosis sogenannten späten Tetanus: Hyoscin und Scopolamin bringen dies Symptom selbst bei ungeheuren Dosen nicht hervor.

2. Die Pulsfrequenz wird bei Menschen schon durch kleine Atropindosen rasch gesteigert durch Vaguslähmung: Hyoscin und Scopolamin machen bei Anwendung der Maximaldose (0,5 mg) dies meist nicht.

3. Atropin wirkt auf das Menschenhirn in der Maximaldose (1 mg) gar nicht: in gröfseren Dosen aber macht es aufgeregte Delirien, ja maniakalische Anfälle; Hyoscin und Scopolamin machen schon bei 0.5 mg bei aufgeregten Geisteskranken (Maniakalischen) entschieden keine Steigerung der Aufregung, sondern wirken meist im umgekehrten Sinne.

Somit kann ich als Pharmakolog nach Versuchen an Frosch, Katze, Hund, Kaninchen und an kranken Menschen mein Gutachten nur dahin abgeben, dafs Scopolamin und Hyoscin in der Wirkung keine prinzipiellen Unterschiede zeigen. Die Aus-

scheidung erfolgt bei allen 3 Substanzen (auch bei Atropin) durch den Harn in einer physiologisch wirksamen Form, die offenbar unverändertes Alkaloid ist. Tiere vertragen Dosen von 20 mg Hyoscin und Scopolamin besser als solche von Atropin, schlafen aber nicht etwa ein. Für gesunde Tiere und Menschen sind Hyoscin und Scopolamin eben keine Schlafmittel.

Das Scopolamin habe ich mit Herrn stud. W. Ramm auch an Tieren mit freigelegtem Gehirn untersucht und gefunden, dafs es — wie zu vermuten war — die elektrische Erregbarkeit desselben enorm herabsetzt, während Atropin dieselbe sehr steigert. Ein ebenso geprüftes käufliches Hyoscinpräparat wirkte sehr ähnlich, nur nicht ganz so stark wie das Scopolamin.

Freie Base: $C^{17}H^{21}NO^4$.

Zur weiteren Identifizierung der in dem käuflichen *Hyoscinum hydrobromicum* im wesentlichen enthaltenen Base mit dem Scopolamin schien es in erster Linie angezeigt zu sein, dieselbe im freien Zustande zu isolieren und mit dem Bender'schen Scopolamin zu vergleichen. Das reine Hydrobromid wurde zu diesem Zwecke in Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat übersättigt und die ausgeschiedene klebrige Masse, welche sich nicht unbeträchtlich in Wasser löste, mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels resultierte ein farbloses, syrupartiges Liquidum, welches durchaus keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Die Eigenschaften dieser freien Base erfuhren auch keine Veränderung, als dieselbe wiederholt in reinem Äther gelöst und die bezügliche Lösung freiwillig verdunstet wurde. Auch das Einstreuen einer kleinen Menge des krystallisierten Scopolamins (Bender) änderte an dem Verhalten des Alkaloids nichts. Ebenso resultatlos blieben bisher auch die Versuche, diese Base aus Lösungsmitteln der verschiedensten Art, unter Berücksichtigung der an dem Bender'schen Scopolaminkrystallen gemachten Beobachtungen, mit und ohne Zusatz von krystallisiertem Scopolamin, in krystallisierte Form überzuführen.

Dafs jedoch in dieser farblosen, amorphen Masse thatsächlich eine Base der Formel $C^{17}H^{21}NO^4$ vorlag, lehrten die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen. Zu letzterem Zwecke wurde die Base im Schiffchen zunächst über Ätzkalk, dann unter ganz allmäliger Steigerung der Temperatur bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte

getrocknet. Unter diesen Bedingungen trat keine Veränderung der Farbe und der sonstigen Beschaffenheit ein.

Die Analyse selbst lieferte folgende Daten:

1. 0,2485 g Substanz ergaben 0,6091 g CO^2 und 0,1584 g H^2O
2. 0,3197 g „ „ 0,7849 g „ „ 0,2011 g „

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C^{17}H^{21}NO^4$
C	66,85	66,96	67,32
H	7,08	6,98	6,93

Scopolaminhydrochlorid: $C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + 2H^2O$.

Das Scopolaminhydrochlorid bildet farblose, durchsichtige, prismatische Krystalle, welche sich leicht in Wasser und auch in Alkohol, namentlich in der Wärme, lösen.

Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

1. 0,2612 g des Salzes verloren bei 100° C. 0,0222 g an Gewicht
2. 0,3755 g „ „ „ „ „ 0,0360 g „ „

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + 2H^2O$
H^2O	8,50	9,58	9,58

1. 0,2394 g des bei 100° C. getrockneten Salzes lieferten 0,1014 g AgCl
2. 0,3395 g lieferten 0.0355 g Cl
3. 0,2033 g „ 0,4466 g CO^2 und 0,1209 g H^2O
4. 0,1714 g „ 0,3762 g „ „ 0,1028 g „

	Gefunden				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C^{17}H^{21}NO^4 . HCl$
Cl	10,47	10,45	—	—	10,31
C	—	—	59,91	59,85	60,08
H	—	—	6,60	6,66	6,48

Scopolaminhydrojodid: $C^{17}H^{21}NO^4 . HJ$.

Das Scopolaminhydrojodid scheidet sich aus Wasser in kompakten, prismatischen Krystallen aus, die mäfsig leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz scheint wasserfrei zu sein, wenigstens verloren 0.2313 g bei 100° C. nur 0.0018 g = 0,78 Proz. an Gewicht.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab folgende Werte:

0,2295 g lieferten 0,1252 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C^{17}H^{21}NO^4 . HJ$
J	29,48	29,46

Ladenburg (l. c.) ermittelte für Hyoscinhydrojodid:

				Berechnet für $C^{17}H^{21}NO^4 . HJ$
C	47,66	47,55	47,78	47.33
H	5,43	5,41	5,27	5.11
J	28,86	—	29,00	29.46

Scopolaminsulfat: $(C^{17}H^{21}NO^4)^2 H^2 SO^4$

Das mir vorliegende als „*Hyoscinum sulfuricum*" bezeichnete Handelspräparat bildete ein weifses, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Dasselbe verlor bei 100° C. nur wenig an Gewicht.

0,2747 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0917 g.

$Ba SO^4$

Gefunden		Berechnet für $(C^{17}H^{21}NO^4)^2 H^2 SO^4$
SO^3	11,46	11,34

Scopolamingoldchlorid: $C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + Au Cl^3$.

Das aus dem reinen Scopolaminhydrobromid (aus *Hyoscinum hydrobromicum*), nach Umsetzung mit Chlorsilber, dargestellte Golddoppelsalz stimmte in dem Äufseren, in dem Schmelzpunkte und in der Zusammensetzung mit den im vorstehenden beschriebenen Doppelsalzen überein.

Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

1. 0,2078 g Substanz lieferten 0,0636 g Au
2. 0,2222 g „ „ 0,0678 g „
3. 0,3002 g „ „ 0,0917 g „
4. 0,3569 g „ „ 0,415 g CO^2 und 0,1206 g H^2O

	Gefunden				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + Au Cl^3$
Au.	30,60	30,50	30,54	—	30,57
C.	—	—	—	31,71	31,76
H.	—	—	—	3,73	3,42

Vergleicht man diese Werte, sowie die, welche bei der Analyse von Scopolamingoldchlorid anderer Provenienz gefunden wurden, mit denen, welche seiner Zeit Ladenburg[1]) für Hyoscingoldchlorid ermittelte, so ergeben sich namentlich im Goldgehalte, nur geringe Differenzen.

[1]) Annalen der Chemie 206, 300 und 306.

Ladenburg fand:

							Mittel:	
C	32,26	—	31,71	31,80	—	—	31,67	31.86
H.	4,20	—	3,44	3,28	—	—	3,54	3,61
Au.	—	30,66	—	—	30,81	30,49	—	30,65

Hyoscingoldchlorid, welches besonders gereinigt worden war, ergab nach Ladenburg:

C.	—	—	32,17	32,24
H.	—	—	3,97	3,52
Au	30,63	30,69	—	—

Es berechnen sich dagegen

	für $C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + AuCl^3$	für $C^{17}H^{23}NO^3 . HCl + AuCl^3$
C.	31,76	32,48
H.	3,42	3,82
Au.	30,57	31,23

Erwägt man, dafs die gröfste Differenz in der Zusammensetzung dieser beiden Golddoppelsalze in dem Goldgehalte derselben hervortritt, dessen Ermittelung durch vorsichtiges Glühen kaum mit erheblichen Fehlerquellen behaftet ist, so wird man zugeben, dafs die von Ladenburg für Hyoscingoldchlorid ermittelten analytischen Werte ungezwungen auch zu der Formel $C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + AuCl^3$ führen.

Das Platindoppelsalz des Scopolamins konnte bisher in einer zur Analyse geeigneten Form nicht erhalten werden.

Verhalten des Scopolamins gegen Acetylchlorid.

Das Scopolamin enthält ein Atom Sauerstoff mehr als das ihm in seiner chemischen Konstitution jedenfalls sehr nahe stehende Atropin und Hyoscyamin. Es schien mir daher zunächst von Interesse zu sein, zu ermitteln, in welcher Verbindungsform dieses Sauerstoffatom in das Molecül jener Base eingefügt ist.

Um in erster Linie die Frage zu entscheiden, ob jenes fragliche Sauerstoffatom in Gestalt einer Hydroxylgruppe: OH, vorhanden ist, erhitzte ich möglichst entwässertes, reines Scopolamin mit Acetylchlorid im Überschufs, mehrere Stunden lang, am Rückflufskühler. Schon beim Zusammenbringen beider Verbindungen schien eine Reaction einzutreten, wenigstens machte sich ziemlich starke Wärmeentwickelung und eine Abspaltung von Chlorwasserstoff bemerkbar. Nach Vollendung derselben durch mehrstündiges

Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt zur Verjagung des Acetylchlorids auf dem Wasserbade eingedampft und der hierbei verbleibende syrupartige Rückstand alsdann in ein Golddoppelsalz verwandelt. Letzteres schied sich als eine gelbe, zusammengeballte, klebrige Masse aus, die in ihrem Aufserm und in der Art der Ausscheidung keinerlei Ähnlichkeit zeigte mit dem Golddoppelsalze des unveränderten Scopolamins.

Durch Umkrystallisation aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser konnte das erzielte Golddoppelsalz nicht in eine zur Analyse geeignete Form gebracht werden. Letzteres gelang jedoch durch freiwillige Verdunstung seiner verdünnt-alkoholischen Lösung bei Lichtabschlufs. Hierbei resultierten blafsgelbe, wenig glänzende, warzenförmige Krystallaggregate, welche sich als kaum löslich in kaltem Wasser, als leichter löslich in siedendem Wasser und als leicht löslich in Alkohol erwiesen. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser schmolz dieses Golddoppelsalz zunächst zu einem öligem Liquidum zusammen, um sich dann allmälig aufzulösen. Beim Erkalten einer derartig gesättigten wässerigen Lösung trat zunächst eine stark-milchige Trübung und hierauf eine Ausscheidung von gelben, amorphen Massen ein.

Der Schmelzpunkt dieses Golddoppelsalzes konnte nicht scharf bestimmt werden: dasselbe fing bereits unter 100° an zusammenzusintern, um dann bei stärkerem Erhitzen allmälig zu schmelzen.

Die Analyse der längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Verbindung lieferte folgende Daten:

1. 0,1718 g ergaben 0,0482 g Au
2. 0,4874 g „ 0,1396 g „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$C^{17}H^{20}(C^2H^3O)NO^4 . HCl + AuCl^3$
Au.	28,76	28,64	28,60

Aus obigen Daten geht hervor, dafs bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Scopolamin in der That ein Monoacetyl-Scopolamin gebildet wird. Da nun das Scopolamin, wie aus seinem Verhalten gegen salpetrige Säure hervorgeht (s. unten), ebenso wie die übrigen mydriatisch wirkenden Alkaloide, den Charakter einer tertiären Base trägt, so ist wohl anzunehmen, dafs das fragliche Sauerstoffatom in Gestalt einer Hydroxylgruppe vorhanden ist.

Verhalten des Scopolamins gegen salpetrige Säure.

Um zu entscheiden, ob das Scopolamin, ebenso wie die grofse Mehrzahl der natürlich vorkommenden Alkaloide, als eine tertiäre Basis anzusprechen ist, habe ich die salzsaure Lösung desselben mit Kaliumnitrit bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion versetzt. Nach Entfernung der überschüssigen salpetrigen Säure durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, wurde die erzielte Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat stark alkalisch gemacht und hierauf mit Chloroform vollständig ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten dieses Lösungsmittels verblieb ein farbloses, syrupartiges Liquidum, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Zur Identifizierung desselben, wurde dasselbe daher in ein Golddoppelsalz übergeführt.

Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem, salzsäurehaltigem Wasser stimmte dieses Doppelsalz in allen seinen Eigenschaften mit dem des unveränderten Scopolamins überein. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 208—210° C.

0,1585 g dieses Salzes lieferten 0,0488 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $C^{17}H^{21}NO^4 . HCl + Au Cl^3$
Au. 30,72	30,57

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Scopolamin war somit unter obigen Bedingungen keine Nitrosoverbindung gebildet worden. Das Scopolamin charakterisiert sich somit hierdurch als eine tertiäre Base. Gleichzeitig wird hierdurch weiter der Beweis erbracht, dafs bei der Acetylierung des Scopolamins das Wasserstoffatom einer OH - Gruppe und nicht das einer NH - Gruppe ersetzt wird.

Aus den Mutterlaugen des obigen Golddoppelsalzes schied sich noch ein weiteres Doppelsalz ab, welches sich sowohl durch die leichtere Löslichkeit, als auch durch die Form: orange-gelbe Tafeln, durch den Schmelzpunkt: 224—225° C. und endlich durch den Goldgehalt als Scopolingoldchlorid erwies.

0,239 g lieferten 0,0947 g Au.

Gefunden:	Berechnet für: $C^8H^{13}NO^2 . HCl + Au Cl^3$
39,63	39,74

Ein Teil des angewendeten Scopolamins hatte somit durch die Einwirkung der salpetrigen Säure anscheinend eine ähnliche

Spaltung erfahren, wie dieselbe durch Barytlösung bewirkt wird. (s. unten.)

Verhalten des Scopolamins gegen Barytlösung.

Bezügliche Vorversuche hatten gelehrt, dafs auch das Scopolamin, ebenso wie die übrigen mydriatisch wirkenden Alkaloide, durch Einwirkung von Barytlösung leicht gespalten wird. Zur weiteren Untersuchung der hierbei auftretenden Spaltungsprodukte wurde reinstes Scopolaminhydrobromid 10 Stunden lang mit gesättigtem Barytwasser im Überschufs am Rückflufskühler gekocht und die erkaltete Flüssigkeit alsdann durch häufiges Ausschütteln mit gröfseren Mengen Äther erschöpft. Die gleiche Operation wurde wiederholt, nachdem das Reaktionsprodukt mit Salzsäure übersättigt worden war. Nach dem Abdestillieren des Äthers resultierte im ersteren Falle eine Base, welche ich vorläufig mit dem Namen „Scopolin" belegen will, in dem letzteren Falle eine Säure, welche mit Atropasäure indentifiziert wurde.

Scopolin: $C^8H^{13}NO^2$.

Die als Spaltungsprodukt des Scopolamins isolierte Base bildete anfänglich ein blafsgelb gefärbtes, allmälig krystallinisch erstarrendes Liquidum. Dasselbe wurde zur Reinigung zunächst der Destillation unterworfen, wobei es konstant bei 241—243° C. (unkorrig.) ohne Zersetzung überging, und das krystallinisch erstarrte, farblose Destillat alsdann aus Ligroin umkrystallisiert. Auf diese Weise resultierten farblose, nadelförmige Krystalle, welche nach dem Trocknen über Ätzkalk bei 110° C. schmolzen.

Die Analyse dieser Base lieferte folgende Werte:

1. 0,1583 g ergaben 0,3577 g CO^2 und 0,1214 g H^2O
2. 0,155 g „ 0,0171 g NH^3

	Gefunden		Berechnet für
	1.	2.	$C^8H^{13}NO^2$
C	61,63	—	61,95
H	8,52	—	8,38
N	—	9,10	9,03

Scopolingoldchlorid: $2\,[C^8H^{13}NO^2 . HCl + AuCl^3] - H^2O$.

Das Golddoppelsalz des Scopolins scheidet sich je nach der Konzentration der Lösung in federbartartig gruppierten kleinen Kryställchen oder in tiefgelben, durchsichtigen, anscheinend rhombischen Krystallen aus. Letztere Form resultiert beim freiwilligen

Verdunsten der wässerigen Lösung, sowie häufig auch, wenn die erstere Form längere Zeit mit der Mutterlauge sich selbst überlassen wird. Die kleinen Kryställchen verschwinden dann allmälig, um durch gröfsere, durchsichtige ersetzt zu werden. In Wasser ist das Scopolingoldchlorid ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 223—225° C.

Die Analyse des Scopolingoldchlorids lieferte folgende Daten:

1. 0,2671 g verloren bei 100° C. 0,0035 g an Gewicht
2. 0,3034 g „ „ „ 0,0051 g „ „
3. 0,2591 g „ „ „ 0,0037 g „ „

	Gefunden			Berechnet für
	1.	2.	3.	$2[C^8H^{13}NO^2 . HCl + AuCl^3] + H^2O$
H^2O	1,31	1,64	1,43	1,78

1. 0,2636 g des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1042 g Au
2. 0,2872 g „ „ „ „ „ „ 0,114 g „
3. 0,2983 g „ „ „ „ „ „ 0,1188 g „
4. 0,2303 g „ „ „ „ „ „ 0,0916 g „

0,1619 g CO^2 und 0,0630 g H^2O

5. 0,1925 g ergaben 0,1374 g CO^2 und 0,0513 g H^2O
6. 0,2798 g „ 0,200 g „ „ 0,072 g „

	Gefunden						Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$C^8H^{13}NO^2 . HCl + AuCl^3$
Au	39,53	39,69	39,82	39,70	—	—	39,74
C	—	—	—	19,17	19,40	19,13	19,41
H	—	—	—	3,04	2,96	2,86	2,82

Ladenburg (l. c.) giebt den Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes, welches er aus dem bei 241—243° siedenden, als Pseudotropin bezeichneten Spaltungsprodukte des „Hyoscins" erhielt, zu 198° an.

Bei der Analyse dieses Doppelsalzes erhielt Ladenburg folgende Werte:

		Berechnet für $C^8H^{13}NO^2 . HCl + AuCl^3$
C	19,56	19,99
H	3,22	3,33
Au	—	40,90

Scopolinplatinchlorid: $[C^8H^{13}NO^2 . HCl]^2 + PtCl^4 + H^2O$.

Das Scopolinplatinchlorid bildet rotbraune, durchsichtige, anscheinend monokline Krystalle, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 228—230° ermittelt.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

1. 0,2156 g verloren bei 100° C. 0,0046 an Gewicht.
2. 0,2010 g „ „ „ „ 0,0049 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$[C^8H^{13}NO^2]^2H^2PtCl^6 + H^2O$.
H^2O	2,14	2,44	2,50

1. 0,2107 g des getrockneten Salzes lieferten 0,0572 g Pt
2. 0,189 g „ „ „ „ 0,0512 g „

	Gefunden:		Berechnet für:
	1.	2.	$[C^8H^{13}NO^2]^2H^2PtCl^6$
Pt.	27,14	27,09	27,03.

Diese Daten stimmen sehr gut überein mit denen, welche E. Merck[1]) bei der Untersuchung des aus „Hyoscin" dargestellten „Pseudotropinplatinchlorids" ermittelte:

H^2O	2,48	2,45.
Pt.	27,13	27,18.

Als Schmelzpunkt des „Pseudotropinplatinchlorids" giebt Merck 211—213° an.

Das Scopolin dürfte vielleicht auch identisch sein mit dem Oxytropin: $C^8H^{15}NO^2$ (?), welches sowohl von Ladenburg u. Roth[2]), als auch von Merling[3]) aus dem sogenannten Belladonnin, den Rückständen der Atropindarstellung aus Belladonnawurzel, isoliert wurde. Als Siedepunkt dieses Oxytropins geben Ladenburg und Roth 242° C. an, während ich für Scopolin 241—243° ermittelte. Auch die analytischen Daten, welche Ladenburg und Roth bei der Untersuchung des Platindoppelsalzes des Oxytropins ermittelten, stehen mit dieser Vermutung nicht im Widerspruch:

	Gefunden (L. u. R)		Berechnet für:	
	1.	2.	$[C^8H^{15}NO^2]^2H^2PtCl^6$	$[C^8H^{13}NO^2]^2H^2PtCl^6$
C.	26,6	26,55	26,57	26,68
H.	4,4	4,7	4,43	3,9
Pt.	26,77	26,62	26,89	27,03.

Das Scopolin zeigt ferner in den Schmelzpunkten und Siedepunkten der freien Base, sowie in dem Schmelzpunkte des Golddoppelsalzes eine gewisse Ähnlichkeit mit dem α-Tropin: $C^8H^{15}NO$, welches Liebermann[4]) aus dem Benzoyl-α-Tropin, einem Neben-

[1]) Dieses Archiv 1892, 140.
[2]) Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 17, 152.
[3]) Ibid. 17, 384.
[4]) Ibid. 24, 2339.

alkaloid der javanischen Cocablätter isolierte. Als Schmelzpunkt des ψ-Tropins giebt dieser Forscher 106—107° C., als Siedepunkt 240—241° C. (corrig.), als Schmelzpunkt dez ψ-Tropingoldchlorids 225° C. an, während für Scopolin 110° C., bezüglich 241—243° C. (uncorrig.), für Scopolingoldchlorid 223—225° C. ermittelt wurde.

Da dem ψ-Tropin nach Liebermann die Formel $C^8H^{15}NO$ zukommt, das Scopolin (Pseudotropin) dagegen die Zusammensetzung $C^8H^{13}NO^2$ besitzt, so kann es nicht überraschen, dass das von diesem Forscher synthetisch dargestellte Tropyl-ψ-Tropin: $C^{17}H^{23}NO^3$, (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 25, 933) keineswegs mit dem Hyoscin, bezüglich dem Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^4$, identisch ist.

Atropasäure: $C^9H^8O^2$.

Die aus der salzsauren Lösung der durch Einwirkung von Barythydrat auf Scopolamin gewonnenen Spaltungsprodukte, durch Ausschütteln mit Äther isolierte Säure, bildete nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heifsem Wasser oder aus stark verdünntem Alkohol farblose, glänzende Nadeln, welche in der Form, in den Löslichkeitsverhältnissen, in der Art der Ausscheidung, in dem Schmelzpunkte: 106,5° C. und in der Zusammensetzung mit Atropasäure anderer Provenienz durchaus übereinstimmten.

0,213 g Substanz lieferten 0,568 g CO^2 und 0,110 g H^2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C^9H^8O^2$.
C.	72,73	72,97
H.	5,74	5,41

Da bei der Spaltung des Scopolamins durch Barythydrat unter obigen Bedingungen nur Scopolin und Atropasäure gebildet werden, so dürfte dieser Zerfall durch folgende Gleichung zu illustrieren sein:

$$C^{17}H^{21}NO^4 = C^8H^{13}NO^2 + C^9H^8O^2$$

Scopolamin Scopolin Atropasäure.

Es stellt sich somit der Prozefs der Spaltung des Scopolamins vollständig dem zur Seite, welcher sich bei dem Atropin und Hyoscyamin unter den gleichen Versuchsbedingungen vollzieht:

$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^8H^{15}NO + C^9H^8O^2$$

Atropin Tropin Atropasäure.

Die Aufstellung einer Konstitutionsformel für das Scopolamin, bezüglich für das Scopolin, dürfte an der Hand der schönen Unter-

suchungen von Merling[1]) erst dann mit Sicherheit realisierbar sein, wenn die weiteren Untersuchungen des Scopolins, die mich noch beschäftigen, zu einem befriedigenden Abschluſs gediehen sind. Bei der Schwierigkeit der Beschaffung gröſserer Mengen dieses kostbaren Materiales, dürfte hierzu naturgemäſs noch längere Zeit erforderlich sein.

Zunächst möchte ich mich darauf beschränken, auf die Isomerie von Scopolamin und Cocaïn:

Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^4$, Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$

hinzuweisen, welche mir insofern bemerkenswert erscheint, als durch die Untersuchungen von Einhorn und seinen Mitarbeitern die nahen Beziehungen dargelegt sind, welche zwischen den Spaltungsprodukten des Cocaïns und des Atropins, bezl. Hyoscyamins, dem Ecgonin und dem Tropin, obwalten.

III. Scopolamin aus den Samen von *Hyoscyamus niger*.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Versuche lag mir vorläufig nur eine kleine Menge eines als „*Hyoscinum hydrojodicum*“ bezeichneten, aus dem Samen von *Hyoscyamus niger* dargestellten Salzes vor. Gröfsere Mengen von Hyoscyamusalkaloiden lasse ich jetzt in meinem Laboratorium darstellen.

Das mir vorliegende Hydrojodid stimmte in seinem Äufseren, in seinem Verhalten und in seiner Zusammensetzung mit Scopolaminhydrojodid anderer Provenienz vollständig überein.

Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,2325 g des bei 100° getrockneten Salzes (wobei sich nur ein Gewichtsverlust von 0,51 Proz. ergab) lieferten 0,1272 g Ag J.

Gefunden	Berechnet für $C^{17}H^{21}NO^4 \cdot HJ$
J 29,54	29,46

Das aus diesem Hydrojodid nach Umsetzung mit Chlorsilber dargestellte Golddoppelsalz stimmte in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung ebenfalls mit Scopolamingoldchlorid überein. Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 210 –212° C. gefunden.

Die Analyse desselben ergab folgendes:

0,2502 g lieferten 0,0764 g Au.

Gefunden	Berechnet für $C^{17}H^{21}NO^4 \cdot HCl + AuCl^3$
Au 30,53	30,57.

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 24, 3108.

IV. Scopolamin aus der Wurzel von *Atropa Belladonna* und aus dem Samen von *Datura Stramonium*.

Über das Vorkommen von Scopolamin in dem Samen von *Datura Stramonium* verweise ich auf die Untersuchungen, welche Herr W. Schütte auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung vor einiger Zeit ausführte.[1])

Bezüglich des Vorkommens des Scopolamins in der Belladonnawurzel muſs ich mich vorläufig darauf beschränken, zu erwähnen, dass ich bei der Überführung der aus dieser Droge dargestellten Rohalkaloide in Golddoppelsalze das Auftreten einer in Wasser sehr schwer löslichen Golddoppelverbindung beobachtete, welche in der Form und in dem Schmelzpunkte: 210—212° C. durchaus mit Scopolamingoldchlorid übereinstimmte. Zu einer weiteren Untersuchung reichte die isolierte kleine Menge dieser Verbindung nicht aus.

V. Scopolamin aus den Blättern von *Duboisia myoporoides*.

Über das Duboisin, das mydriatisch wirkende Alkaloid der Blätter von *Duboisa myoporoides*, liegen, wenn man absieht von älteren, ungenauen Notizen, in der Litteratur nur zwei Angaben vor, die eine von Ladenburg[2]), die andere von Ladenburg und Petersen[3]). Ladenburg identifiziert das Duboisin in seiner ersten Mitteilung mit Hyoscyamin, wogegen er dasselbe in der zweiten als identisch mit Hyoscin anspricht.

Dieser Widerspruch findet nicht, wie Ladenburg und Petersen annehmen, in einer veränderten Herstellungsweise dieses Alkaloids eine Erklärung, sondern vielmehr in dem Umstande, dafs die Duboisiablätter des Handels bald das eine, bald das andere Alkaloid enthalten.

Schon vor längerer Zeit hatte Herr C. J. Bender die Liebenswürdigkeit, mir zwei kleine Proben von Duboisiablättern zur Untersuchung zu übermitteln, von denen Herr Bender die eine als hyoscyaminhaltig, die andere als hyoscinhaltig bezeichnete. Beide Proben zeigten in dem Äufsern keinerlei Verschiedenheiten. Auch eine weitere botanische Untersuchung derselben, welche in bereit-

[1]) Dieses Archiv 1891, 518.
[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 13, 257.
[3]) Ibid. 20, 1661.

willigster Weise im hiesigen botanisch-pharmacognostischen Institute ausgeführt wurde, gab für die Differenzierung der beiden Proben keine wesentlichen Anhaltspunkte.

Trotz dieser äufseren Übereinstimmung stellte sich bei der chemischen Untersuchung dieser Duboisiablätter heraus, dafs die eine Probe, entsprechend den Angaben von Herrn Bender, thatsächlich Hyoscyamin, die andere dagegen das bisher mit dem Namen Hyoscin bezeichnete Alkaloid (Scopolamin) enthielt. Waren die Alkaloidmengen, welche Herr W. Schütte aus diesen Materialien isolierte, auch nicht so grofs, dafs von den betreffenden Golddoppelsalzen hätten Analysen ausgeführt werden können, so liefsen doch die physikalischen Eigenschaften derselben keinen Zweifel darüber, dafs aus der einen Probe thatsächlich Hyoscyamingoldchlorid (Schmelzpunkt 159—160° C.), aus der anderen dagegen Scopolamingoldchlorid (Schmelzpunkt 208—210° C.) gewonnen war.

Um die eine oder die andere dieser Basen in etwas gröfserer Menge aus Duboisiablättern zu gewinnen, verarbeitete ich ein etwas gröfseres Quantum dieser Droge, welche ich zu diesem Zwecke von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen hatte. Die aus letzterem Materiale gewonnenen Rohalkaloide wurde zur Identifizierung ebenfalls direkt in Golddoppelsalze übergeführt. Nach dem Umkrystallisieren aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser resultierte fast die ganze Menge des Golddoppelsalzes in glänzenden, ziemlich breiten Nadeln mit charakteristisch kamm- oder sägeförmigem Rande, welche sich als Krystalle des Scopolamingoldchlorids erwiesen. Die Gegenwart von Hyoscyamin oder von Atropin konnte mit Hilfe der Golddoppelsalze nicht konstatiert werden, wohl aber das Vorhandensein kleinerer Mengen anderer Basen, deren Golddoppelsalze nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Das als wesentliches Produkt gewonnene Golddoppelsalz stimmte in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung mit Scopolamingoldchlorid überein. Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 208—210° C. ermittelt.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Daten:

1. 0,200 g Substanz lieferten 0,0612 g Au
2. 0,1656 g „ „ 0,0508 g „
3. 0,2889 g „ „ 0,0886 g „
4. 0,2913 g „ „ 0,3382 g CO^2 und 0,091 g H^2O

	Gefunden				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C^{17}H^{21}NO^4 \cdot HCl + AuCl^3$
Au.	30,60	30,68	30,66	—	30,57
C.	—	—	—	31,66	31,76
H.	—	—	—	3,47	4,42

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren DDr. F. Schmidt, A Partheil, G. König und G. Zölffel, welche mich bei den vorstehenden Untersuchungen unterstützten, auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank zu sagen.

Marburg, im October 1891.

Nachschrift.

Während des Druckes der vorstehenden, schon seit längerer Zeit abgeschlossenen Abhandlung erschien in Nr. 29 der „Pharmaceutischen Zeitung (vom 9. April) eine kurze Notiz von O. Hesse über das ψ-Tropin. In derselben erwähnt dieser Forscher, dafs dem Pseudotropin Ladenburgs (Scopolin) die Formel $C^8H^{13}NO^2$, und dem „Hyoscin" (Scopolamin) daher die von mir aufgestellte Formel $C^{17}H^{21}NO^4$ zukommt.

Da ich das Wesentliche der vorstehenden Abhandlung mit den bezüglichen analytischen Daten bereits im Jahre 1890 (Apotheker-Zeitung 1890, 186) publizierte, und ferner auf der vorjährigen Naturforscher-Versammlung in Halle nochmals mitteilte, dafs das jetzt im Handel befindliche *Hyoscinum hydrobromicum* im wesentlichen nur aus Scopolaminhydrobromid: $C^{17}H^{21}NO^4 . HBr + 3H^2O$, besteht, (Apoth.-Zeitung 1891, 522), so kann ich obige Bemerkung Hesse's, sowie die von diesem Autor in jener Notiz in Aussicht gestellten, denselben Gegenstand betreffenden weiteren Mitteilungen nur als eine Bestätigung der Beobachtungen auffassen, welche ich in den letzten Jahren zu machen und zu publizieren Gelegenheit hatte. Wie ich bereits im vorstehenden erwähnte, hoffe ich diese erste Mitteilung später noch durch weitere Veröffentlichungen zu ergänzen.

Marburg, den 12. April 1892. E. Schmidt.

41. Ueber das aetherische Oel der Blätter von *Cinnamomum ceylanicum*[1]

von Dr. Johannes Weber aus Bröcken.

(Eingegangen am 15. November 1891.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt lenkte ich mein Augenmerk, gelegentlich der Untersuchung einiger ätherischer Öle, auch auf die Öle der Zimmtpflanze, die sonderbarer Weise in der Rinde und den Blättern zwei durchaus von einander verschiedene aetherische Öle enthält. Das durch Destillation mit Wasserdämpfen aus der Rinde des in China einheimischen Zimmtbaumes *(Cinnamomum Cassia)* gewonnene Öl besteht im Wesentlichen aus Zimmtaldehyd, dem kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffes $C^{10}H^{16}$, geringe Menge von Zimmtsäure und von Essigsäureäthern beigemengt sind. Das auf gleiche Weise aus der Rinde des Ceylon-Zimmts *(Cinnamomum ceylanicum)* gewonnene Öl gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften im Wesentlichen dem des Cassia-Zimmts. Weniger bekannt, als das Öl aus der Rinde der Zimmtpflanze ist dasjenige aus den Blättern und der Wurzel. Angaben über das Zimmtblätteröl finden sich in der Litteratur nur von Stenhouse[2]) und von Schaer[3]), während von dem Wurzelöl eine Untersuchung bis jetzt überhaupt nicht vorliegt.

Nach Stenhouse kommt das Zimmtblätteröl im Handel in zwei Sorten vor, von denen die eine mit einer grofsen Menge eines festen fetten Öles verfälscht ist, während die andere ganz aus ätherischem Öl besteht. Über den Ursprung des letzteren Öles, welches Stenhouse seinen Untersuchungen zu Grunde legte, bemerkt er, sei wenig bekannt. Pereira[4]) giebt an, das Öl werde auf Ceylon durch Maceriren der Blätter der Zimmtpflanze mit Seewasser und darauf folgende Destillation gewonnen. Das von Stenhouse untersuchte Öl war bereits 2—3 Jahre alt, und wurde das spec. Gewicht desselben zu 1,053 gefunden. Stenhouse hebt hervor, dafs es mit Lösungen von Kali oder Ammoniak zu einer butterähnlichen, krystalli-

[1]) Inaugural-Dissertation Marburg 1891.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 95. Seite 103.
[3]) Arch. der Pharm. Jahrg. 1882. Seite 492.
[4]) Elements of Mat. med. III. Ed. p. 1308.

nischen Masse erstarre, ferner, dafs es ähnlich wie das Nelkenöl aus einem Gemisch von Nelkensäure (Eugenol) und einem neutralen Kohlenwasserstoff C^{20} H^{16} (C^{10} H^{16}) bestehe, sowie aufserdem noch eine geringe Menge Benzoesäure enthalte. Zum Beweise des Vorhandenseins der letzteren giebt Stenhouse nur an, dafs bei der fraktionierten Destillation des rohen Öles sich aus den letzten Anteilen bei längerem Stehen Krystalle ausschieden vom Ansehen und den Eigenschaften der Benzoesäure. Zum weiteren Nachweis derselben digerierte Stenhouse die letzten Anteile des überdestillirten Öls, sammt dem Retortenrückstand, mit konzentrierter Salpetersäure und erhielt hierdurch neben viel Oxalsäure eine kleine Menge Nitrobenzoesäure.

Der Kohlenwasserstoff wurde von Stenhouse durch Behandeln mit überschüssigem Kali vom Eugenol getrennt, die Lösung des Eugenolkaliums von etwa noch vorhandenem Kohlenwasserstoff durch Erwärmen befreit, der Rückstand mit Schwefelsäure gesättigt und das ausgeschiedene Eugenol weiter gereinigt. Der Siedepunkt desselben lag nach Stenhouse bei 242°.

Schaer[1]) fand die Daten von Stenhouse im Allgemeinen bestätigt, der Siedepunkt des Eugenols wird jedoch von diesem Forscher zu 245° angegeben und das spec. Gew. des Öls im Mittel zu 1,049. Nur die von Stenhouse angegebene Benzoesäure konnte Schaer in dem von ihm untersuchten Öle nicht auffinden. Dagegen fand Schaer, wenn auch nur in geringer Menge, einen nicht näher charakterisierten aldehydartigen Körper.

Es schien von Interesse zu sein, zunächst zu konstatieren, ob das Zimmtblätteröl lediglich nur das eigentliche Eugenol enthalte oder ob zugleich noch eine isomere Verbindung oder ein Aether desselben darin vorkomme, eine Vermutung die a priori nicht von der Hand zu weisen war, da auch diese Körper in neuerer Zeit im Pflanzenreich beobachtet sind.

Weiter war zu entscheiden, ob das Zimmtblätteröl wirklich Benzoesäure enthält, sowie zu constatiren, woraus die von Schaer beobachtete aldehydartige Verbindung bestand. Im Anschluss an diese Untersuchungen musste es ferner von Interesse sein, wenn möglich, auch das ätherische Öl der Zimmtwurzel, über dessen

[1]) Arch. d. Pharm. Jahrg. 1882. Seite 492 u. f.

Bestandteile bisher gar nichts bekannt ist, einer Prüfung zu unterziehen und die bezüglichen Ergebnisse mit denen, welche bei der Untersuchung des Zimmtblätteröls resultirten, zu vergleichen.

Das von mir zunächst untersuchte Öl stammte von Dr. Schuchardt in Görlitz, in dessen Besitz es durch einen englischen Apotheker, Mr. Sharp aus Port Louis auf der Insel Maté, Gruppe der Seychellen-Inseln, gekommen war. Es war durch Destillation der Blätter von *Cinnamomum ceylanicum Breyn.* mit Wasserdämpfen gewonnen. Die in Arbeit genommene Menge betrug 270 gr. Die Reinheit des vorliegenden Öles wurde von dem Darsteller und Uebermittler garantiert.

Das als Ausgangsmaterial dienende Zimmtblätteröl besafs bei 18,5° das spec. Gew. 1,0552, lag also etwas höher als das von Stenhouse und Schaer angegebene, da ersterer für das dasselbe 1,053, letztere aber im Durchschnitt 1,049 angiebt. Das Öl zeigte die Farbe und den charakteristischen Geruch des Nelkenöls, sowie einen brennenden Geschmack.

Das Öl wurde zur Trennung der Einzelbestandteile zunächst mit konzentrierter Natronlauge geschüttelt. Hierbei färbte es sich tief dunkelrot und nach einiger Zeit erstarrte die ganze Flüssigkeit nahezu vollständig, unter ziemlich starker Wärmeentwicklung, in Folge der Bildung von Eugenolnatrium zu einer gelben krystallinischen Masse. Letzteres wurde hierauf mit Wasser versetzt, in welchem es sich ziemlich leicht löste, und die so erhaltene Lösung, um sie von den vom Alkali mangegriffenen Anteilen zu befreien, alsdann in einem Scheidetrichter wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Die verschiedenen ätherischen Ausschüttelungen wurden hierauf vereinigt und vom Äther durch Destillation befreit. Der braune, ölige, angenehm riechende Rückstand wurde alsdann zum etwaigen Nachweis eines Aldehyds mit dem gleichen Volumen frisch bereiteter, konzentrierter saurer schwefligsaurer Natronlösung geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit erstarrte die Mischung zu einem gelblichen Krystallbrei. Dieser wurde durch kräftiges Absaugen mittelst der Wasserstrahl-Luftpumpe von den flüssigen Anteilen getrennt und zwischen Fliefspapier gepreſst. Die so erhaltene trockne aldehydschwefligsaure Verbindung wurde zur Abscheidung des Aldehyds, unter vorherigem Zusatz von etwas Wasser, mit konzentrierter Soda-

lösung versetzt, worauf sich der Aldehyd in Gestalt kleiner, dunkelroter, ölartiger Tröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Die ganze Flüssigkeit wurde alsdann mit Äther geschüttelt, in welchem sich die öligen Tropfen lösten. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine geringe Menge einer zimmtähnlich riechenden, dunkelbraun gefärbten, öligen Flüssigkeit. Die geringe Menge, welche erhalten wurde, reichte jedoch zu einer Elementaranalyse nicht aus. Ebenso ergab ein Versuch, den Aldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd zu oxydieren, ein negatives Resultat. In wenig Alkohol gelöst, gab der Aldehyd, mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, einen deutlichen Silberspiegel. Beim Zusammenbringen mit Phenylhydrazin erstarrte der Aldehyd alsbald zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche nach dem Abpressen zwischen Thonplatten und darauf folgendem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe, bei 167° schmelzende Blättchen lieferte. E. Fischer giebt für Zimmtaldehydphenylhydrazid den Schmelzpunkt 168°, G. Peine dagegen 166° an. Es kann somit wohl angenommen werden, dafs der isolirte, stark zimmtölartig riechende Aldehyd, welcher durch saures Natriumsulfit aus dem ätherischen Zimmtblätteröl abgeschieden wurde, mit Zimmtaldehyd identisch ist.

Die vom aldehydschwefligsaurem Salz abgesogene Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter von der überschüssigen sauren Natriumsulfitlösung getrennt und darauf durch Destillation mit Wasserdämpfen rektifiziert. Das Destillat zeigte auf der Oberfläche kleine Öltröpfchen. Nach dem Entwässern derselben wurde die ölartige Flüssigkeit aus einem kleinen Siedekolben fractioniert. Sie begann bei 190° zu sieden, das Thermometer stieg dann langsam aber stetig bis auf 280°, ohne irgend einen konstanten Siedepunkt anzuzeigen. Wegen des hohen Siedepunktes wurde die Flüssigkeit abermals mit Natronlauge geschüttelt, um etwa noch vorhandenes Eugenol zu entfernen, dann im Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalium entwässert und nochmals rektifiziert. Jetzt fing die Flüssigkeit bei 165° an zu sieden, so dafs sie in zwei Fractionen zergliedert werden konnte:

1) 165—200° und

2) 200—240°.

Diese Fractionen bildeten klare, farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von angenehm terpenartigem Geruch.

Die Fraction 165—200° wurde noch weiter zerlegt in a) 165—180° und b) 180—200°.

Es wurde nun versucht, die kleine Menge der erhaltenen Terpene, so gut es sich bei der geringen Menge an Material ausführen liefs, an der Hand der Wallach'schen Untersuchungen näher zu charakterisieren und zu diesem Zwecke ihr Verhalten gegen gewisse Reagentien studirt. Als solche zur Identifizierung der Terpene geeignete Reagentien werden von Wallach besonders Brom, gasförmiger Chlorwasserstoff und salpetrige Säure empfohlen.

Nach den Angaben des genannten Forschers[1]) wurde zunächst versucht, aus der Fraktion 165—180° ein krystallisierbares Tetrabromid herzustellen. Es wurde zu diesem Zwecke in einem gut gekühlten Gefäfse ein Volumen der Fraktion mit vier Volumen Alkohol und vier Volumen Äther verdünnt, und unter Vermeidung von Erwärmung dann zu dieser Mischung 0,7 Volumen Brom tropfenweise hinzufliefsen gelassen. Die Flüssigkeit wurde darauf in einer Schale der Verdunstung überlassen und schliefslich starker Kälte ausgesetzt. Eine Krystallbildung konnte jedoch nicht erzielt werden; die Flüssigkeit veränderte sich auch bei Anwendung von starker Kälte nicht, sondern wurde hierbei nur etwas dickflüssiger.

Wallach giebt zwar selbst an, dafs hauptsächlich infolge des langen Stehens stets Nebenprodukte entstehen, die, besonders, wenn man es mit geringen Mengen zu thun hat, auf die Untersuchung sehr nachteilig einwirken. In dem gegebenen Falle schien jedoch nur ein Gemisch mehrerer, vielleicht nicht ganz reiner Terpene vorzuliegen, da, wie Wallach angiebt, nur ganz reine Terpene imstande sind, ein festes Tetrabromid zu liefern. An eine weitere Rektifikation war aber bei der mir zu Gebote stehenden geringen Menge nicht zu denken. Der andere Teil, der mir von obiger Fraktion noch übrig geblieben war, wurde auf Pinen untersucht und zu dem Ende versucht, das für dasselbe charakteristische Nitrosochlorid[2]) $C^{10}H^{16}NOCl$ darzustellen.

1,8 ccm der Fraktion wurden zu diesem Zwecke mit 2,57 ccm Amylnitrit und 3,94 ccm Eisessig vermischt und andererseits eine Mischung gleicher Volumina roher, ca. 33 Proz. Salzsäure und Eisessig hergestellt. Zu je 6 ccm der ersten Mischung, die gut abge-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 227, Seite 280.
[2]) Wallach, Ann. d. Chem. u. Pharm. 245, Seite 251.

Lösung wurde, wurden nun in möglichst kleinen Portionen und unter Umschütteln allmälig 3 ccm des Salzsäuregemisches zugesetzt, und zwar in der Weise, dafs mit dem Zusatz einer neuen Salzsäuremenge so lange gewartet wurde, bis die anfangs in der Flüssigkeit entstehende blaue Farbe wieder vollständig verschwunden war. Bei Anwesenheit von Pinen scheidet sich unter diesen Bedingungen nach Wallach ein blendend weifses Krystallpulver aus. Von einer krystallinischen Ausscheidung war jedoch in dem gegebenen Falle nichts wahrzunehmen, also auch wohl die Anwesenheit von Pinen zweifelhaft.

Die Fraktion 180–200° wurde mit konzentrierter Jodjodkaliumlösung geschüttelt. Auch hierbei trat keine Krystallbildung auf, die bei Gegenwart von Cineol hätte eintreten müssen.

Hierauf wurde die oben erwähnte Lösung des Eugenolnatriums zur Abscheidung des Eugenols mit Salzsäure angesäuert, worauf sich letzteres nach kurzer Zeit in reichlicher Menge von der sauren Flüssigkeit als ein dunkelbraunes Öl trennte. Nachdem dieses im Scheidetrichter von der Chlornatriumlösung befreit war, wurde es durch Destillation mittels Wasserdämpfen gereinigt, darauf mit Chlorcalcium entwässert und rektifiziert. Der weitaus gröfste Anteil ging bei 247,5° über, und zwar als ein farbloses, an der Luft sich jedoch bald bräunlich färbendes Öl. Als Rückstand verblieb eine geringe Menge eines braunen Harzes, während von 250–265° noch eine geringe Menge eines dunkelblau gefärbten, nach einiger Zeit grün werdenden Öles überdestillierte, welches für sich aufgefangen wurde.

Die Elementaranalyse der bei 247,5° übergehenden Anteile ergab folgende Resultate:

0,0794 g Substanz gaben 0,2134 C^2O und 0,0536 H^2O.

Berechnet für $C^{10}H^{12}O^2$:	Gefunden:
C. 73,17 %	C. 73,29 %
H. 7,32 %	H. 7,49 %

Bisher sind drei Körper von der Formel $C^{10}H^{12}O^2$ aufgefunden worden, die hier in Betracht gezogen werden können, nämlich das Eugenol, das Isoeugenol und das Betelphenol oder Paraeugenol, denen folgende Structurformeln zukommen:

Eugenol C^6H^3 { $CH^2 - CH = CH^2$ 1; $O.CH^3$ 3; OH 4

Isoeugenol	C^6H^3	$CH=CH-CH^3$	1
		$O.CH^3$	3
		OH	4
Betelphenol oder Paraeugenol	C^6H^3	$CH^2-CH=CH^2$	1
		OH	3
		$C.CH^3$	4

Die bemerkenswertesten Unterschiede dieser drei Isomeren sind folgende:

	Siedepunkt	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt der Benzoylverbdg.
Eugenol	247.5°	1,072 (15°)	69—70°
Isoeugenol	258—262°	1.080 (18°)	159—160°
Bethelphenol oder Paraeugenol	254—255°	1,067 (15°)	49—50°

Aufser vorstehenden Merkmalen ist für diese drei Körper noch das Verhalten ihrer alkoholischen Lösung gegen Eisenchlorid charakteristisch. Das Eugenol wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid dunkelblau, auf Ammoniakzusatz schmutzigrot, das Isoeugenol hellgrün und nach Zusatz von Ammoniak dunkelviolett, das Paraeugenol dagegen durch Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt.

Der vorliegende Körper siedete, wie bereits erwähnt, bei 247.5°, hatte bei 19° das spez. Gewicht 1.0688 und zeigte die oben für Eugenol angegebene Farbenreaktion mit Eisenchlorid und Ammoniak. Mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, nahm er allmälich eine tiefblaue und bei gröfserem Zusatz eine purpurrote Färbung an. Bromdampf verursachte, besonders, wenn das Eugenol in dünner Schicht, z. B. an den Wandungen eines Reagensglases mit demselben in Berührung gebracht wurde, eine blaue Färbung.

Endlich wurde noch, um jeden Zweifel an der Identität dieses Körpers mit Eugenol auszuschliefsen, die für letzteres sehr charakteristische Benzoylverbindung nach den Angaben von Cahours[1]) dargestellt. Das fragliche Eugenol wurde zu diesem Zwecke mit überschüssigem Benzoylchlorid so lange erhitzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhörte, dann wurde das Gefäfs verschlossen und zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach einiger Zeit schieden sich glasglänzende, farblose Prismen ab, deren Schmelzpunkt nach öfterem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 69—70° lag. Cahours giebt den Schmelzpunkt des Benzoyleugenol szu 50—55° an. Tiemann und Kraaz[2]), sowie Pomeranz[3]), welche diese Verbindung ebenfalls darstellten, fanden jedoch den Schmelzpunkt, übereinstimmend mit meinen Beobachtungen, bei 69—70°, bezüglich bei 69°.

Die Elementaranalyse der Verbindung führte zu folgenden Werten:

0,1734 g Substanz geben 0,4832 CO^2 und 0,0954 H^2O.

Berechnet für $C^{17}H^{16}O^3$:		Gefunden:	
C.	76,12 Proz.	C.	76,03 Proz.
H.	5,97 Proz.	H.	6,11 Proz.

Die geringe Menge der bei 250—265° übergehenden Anteile (ca. 3 g) wurden zur Prüfung auf Methyleugenol[1]) in einem geräumigen Kolben mit 175 g Wasser geschüttelt und die Mischung auf dem Wasserbade auf etwa 50° erwärmt. Hierauf wurden in kleinen Portionen 3 g Kaliumpermanganat hinzugetügt. Nach dem vollständigen Erkalten wurde vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat reagierte schwach alkalisch und war etwas gelblich gefärbt. Der Braunsteinniederschlag wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate, welche ziemlich stark nach Vanille rochen, mutmafslich von dem Oxydationsprodukte einer geringen Menge Eugenol herrührend, welches bekanntlich bei der Oxydation Vanillin liefert, wurden hierauf auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure versetzt. Auf den Säurezusatz trat ziemlich starke Kohlensäureentwicklung ein; gleichzeitig war eine geringe krystallinische Abscheidung zu bemerken. Diese letztere wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol um-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 108. Seite 321.
[2]) Berichte Jahrg. 1882. Seite 2067.
[3]) Monatsh. f. Chem. XI, 102.
[1]) Petersen, Arch. d. Pharm. 1888. S. 113.

krystallisiert. Nach dem Verdunsten desselben zeigte sich als Rückstand jedoch nur ein ganz schwacher Anflug, der zur Untersuchung nicht genügte.

Die Mutterlauge wurde noch mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine kleine Menge einer öligen, braunroten, nach Essigsäure riechenden Flüssigkeit.

Leider konnte aus diesen Resultaten kein Schluſs auf die Natur des oxydierten Materials gezogen werden. Wäre Methyleugenol vorhanden gewesen, so hätte als Oxydationsprodukt Veratrumsäure entstehen müssen.

Die nach der Entfernung des Eugenols verbleibende saure Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit Natronlauge auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtet. Hierbei trat deutlich der Geruch nach Essigsäure auf. Das mit Schwefelsäure durchfeuchtete Gemisch wurde hierauf der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Ein Nachweis von Benzoesäure konnte jedoch nach Ausschüttelung mit Äther im Destillat nicht geführt werden.

Nach obigen Versuchen besteht das echte, reine Zimmtblätteröl in seiner Hauptmasse aus Eugenol. Aufserdem enthält dasselbe noch geringe Mengen von Terpenen und Zimmtaldehyd. Methyleugenol konnte darin nicht nachgewiesen werden.

In Anschluſs an die vorstehenden Versuche unterwarf ich noch ein Zimmtöl einer Untersuchung, welches sich als Zimmtwurzelöl im Handel befand.[1])

---

[1]) Das betreffende Öl wurde ursprünglich von der Firma Schimmel & Comp. in Leipzig als das ätherische Öl der Zimmtwurzel bezeichnet. In dem Aprilberichte dieses Jahres, welcher in den letzten Tagen von genannter Firma zur Ausgabe gelangte, wird es jedoch bezweifelt, daſs dieses Öl wirklich aus der Wurzel des Zimmtbaumes gewonnen würde.

Die Firma Schimmel & Comp. berichtet über Zimmtblätteröl (l. c.) Folgendes:

Die Destillation der Blätter von *Cinnamomum zeylanicum*, Nees, hat uns zu dem Resultat geführt, daſs das Zimmtblätter-Öl ein helles, dünnflüssiges, nelken- und zimmtartig riechendes Öl ist, identisch mit dem in grofsen Mengen von Ceylon exportierten Öl, welches man früher als das Öl aus der Wurzel des Zimmtstrauches ansprechen zu müssen glaubte.

Wenn es nach der Destillation der Blätter überhaupt noch einen Zweifel geben könnte, so würde derselbe durch nachstehendes Vergleichsmaterial vollständig beseitigt werden.

1. Zimmtblätter-Öl eigener Destillation aus trockenen Blättern (Ölgehalt 1,8 Prozent), dünnflüssig. Spez. Gew. 1,060.

Fortsetzung im Heft IV.

C. F. Winter'sche Verlagshandlung in Leipzig.

In unserem Verlage erschien soeben und ist durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

E. Erlenmeyer's
Lehrbuch der organischen Chemie.

Zweiter Theil.

Die aromatischen Verbindungen.

Fortgesetzt von [4]

Prof. Dr. K. v. Buchka in Göttingen.

Erster Band. Siebente Lieferung.

gr. 8° Geh. Ladenpreis 4 *M.*

Einwickelpapiere,

eleg. Farben. 5 Ko. frei *M* 5.

Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch.

Rhein- u. Moselweine,

eigenes Wachstum.

Soeb. erschien u. steht a. Verlangen unberechnet u. postfrei zu Diensten:

Katalog No. 120: Chemie. 271 Nos.

Bibliothek des ✝ Dr. G. Chancell. Prof. a. d. Akademie zu Montpellier.

Leipzig. **F. A. Brockhaus' Antiquarium.**[3]

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker

in Edenkoben.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [2]

Botanisir [891]

-Büchsen, -Spaten u. -Stöcke,

Lupen, Pflanzenpressen;

Draht-Gitterpressen M. 3.— :z. Umhg. M. 4.50. — Ill. Preisverzeichnis frei.

Friedr. Ganzenmüller in **Nürnberg.**

Schutzmarke.

Silberputz, bestes Putzpulver für alle Metalle. 6mal prämiirt u. in den meisten Apotheken eingeführt, empfehlen die **Schlemmwerke** in **Löbau i. Sachsen.**

Muster etc. kosten- u. portofrei. [522

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [4]

Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40

Berlin, C.

Fabrik und Lager

von

Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas,** wie alle Neuheiten.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 3/4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die

Abgabe starkwirkender Arzneimittel

mit erläuternden Anmerkungen

Preis 30 Pf.

Arzneimittel

welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich

(Pharmacopoea Germanica, editio III.) nicht enthalten sind.

Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge

aus dem

Arzneibuch für das Deutsche Reich,

von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch

von **Th. Pusch.**

Preis: je 50 Pfg.

(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen

zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe

Preis 15 Pfg.

Tabelle

enthaltend die

grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.

Preis 25 Pfg.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230, Heft 4.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 31. Mai 1892.

INHALT.

Seite

Johannes Weber, Über das ätherische Oel der Blätter von Cinnamomum ceylanicum (Schluss) 241
Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

F. A. Flückiger, Asche der Kamala 249

H. Kiliani, Digitalin verum 250

Derselbe. Über die Darstellung von Digitogenin . . . 261

K. Wedemeyer, Über bleisaures Calcium und seine Verwendung zu Aschenanalysen 263
Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Thierärztl. Hochschule zu Hannover.

W. Kwasnik, Chemische Untersuchung des flüchtigen Oels der Lindera sericea Bl. (Kuromoji-Oel) 265
Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Breslau.

Ernst Schmidt, Über Berberisalkaloïde 288

C. Link, Über Berberin und Hydroberberin 292
Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

Eingegangene Beiträge.

B. Grützner, Über Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats.
G. Baumert, Über Bestimmung von Glycerin im Weine.
E. Tavel und **A. Tschirch**, Über das Jodtrichlorid.

(Geschlossen den 20. Mai 1892.)

Anzeigen.

Einband-Decken

zum

Archiv der Pharmacie

für 1891

ganz in der bisherigen Ausführung. Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Über das Öl aus der Wurzel von *Cinnamomum ceylanicum* finden sich bis jetzt keine Angaben in der Litteratur vor.

Das von mir untersuchte, ursprünglich als Zimmtwurzelöl bezeichnete Öl wurde von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogen. Es besafs bei 19° das spez. Gew. 1.0411 und zeigte den Geruch und die Farbe des Nelkenöls. Dasselbe wurde auf gleiche Weise der Untersuchung unterzogen wie das Zimmtblätteröl.

Zuerst wurde es entwässert und hierauf die bis 200° siedenden Anteile abdestilliert. Die Menge derselben war sehr gering. Um etwa vorhandenes Eugenol zu entfernen, wurden sie ebenfalls mit Natronlauge geschüttelt, darauf nochmals rectifiziert und in zwei Fraktionen zergliedert: a) 165—180°, b) 180—200°.

An der Hand der Wallach'schen Untersuchungen wurde alsdann versucht die Terpene näher zu charakterisieren und zu diesem Zwecke, wie bei dem Öl aus den Blättern, versucht ein Nitrosochlorid oder ein festes Bromid darzustellen. Jedoch führten auch hier die bezüglichen Versuche, sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung zu keinem befriedigenden Resultate. Auch die Wahlforss'sche Cineol-Reaktion mit Jodjodkaliumlösung trat nicht ein.

Optische Drehung $+1^{0}\,18'$. Enthält nach unserer Ermittelung 87 Prozent Eugenol und ca. 0,1 Prozent Zimmtaldehyd.

2. Zimmtblätter-Oel aus Java, destilliert aus den frischen Blättern von *Cinnamomum ceylanicum* von Herrn Dr. P. von Romburgh, Chef des chemischen Laboratoriums im botanischen Garten zu Buitenzorg. Ein dünnflüssiges, angenehm nelken- und zimmtartig riechendes, also im Geruch genau mit unserem Destillat übereinstimmendes Oel. Spez. Gew. 1,055. (Siehe unseren Bericht vom Oktober 1891, S. 41.)
3. Zimmtblätter-Öl von den Seychellen, erwähnt in unserem Bericht vom April 1890. Ein dünnflüssiges, in der Hauptsache aus Eugenol bestehendes Öl. Spec. Gew. 1,060.
4. Zimmtblätter-Öl des Handels, bisher irrthümlich für Zimmtwurzel-Öl gehalten. Dünnflüssig, angenehm nelken- und zimmtartig riechend. Spec. Gew. 1,044. (Enthält grofse Mengen Eugenol.)

In Anbetracht dieser übereinstimmenden Resultate kann als erwiesen gelten, dafs die Zimmtblätter ein dünnflüssiges Öl liefern und dafs das von Ceylon exportirte, bisher für Zimmtwurzel-Öl gehaltene Öl, tatsächlich das Öl aus den Blättern von *Cinnamomum ceylanicum*, Nees ist.

Obschon der Ursprung des von Herrn Weber untersuchten Handelsproductes nach obigen Angaben zweifelhaft ist, dürfte es doch von Interesse sein, wenigstens die Zusammensetzung desselben kennen zu lernen, um somehr als letztere wesentlich von der abweicht, welche für das ächte Zimmtblätter-Öl ermittelt wurde. E. Schmidt.

Die ganze Menge der über 200° siedenden Anteile des Öles wurden daher direkt, wie früher angegeben, mit Natronlauge behandelt. Auch hier trat nach kurzer Zeit eine beinahe vollständige Erstarrung der Masse, infolge der Bildung von Eugenolnatrium, ein. Das letztere wurde alsdann in Wasser gelöst, aus der geklärten Lösung hierauf mit Säuren das Eugenol wieder abgeschieden und rektifiziert; ebenso wie bei dem Öl aus den Blättern ging auch hier fast die ganze Menge bei 247.5° über, nur eine verschwindend kleine Menge konnte von 250—254° aufgefangen werden.

Bei diesem zweiten Öle war jedoch im Verhältnis zum Blätteröl eine bedeutend gröfsere Menge desselben in Natronlauge unlöslich. Dieses Ungelöste wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mit Wasserdämpfen destilliert. Als Destillat wurde hierbei ein farbloses, an der Luft gelblich grün werdendes, lichtbrechendes Öl erhalten, welches nach dem Entwässern rektifiziert wurde. Die ersten Anteile gingen bei 175—210° (1) über; dieselben waren aber noch etwas wasserhaltig. Die weiteren Fraktionen wurden wie folgt aufgefangen:

2. 210—220°, 3. 220—230°, 4. 230—240°, 5. 240—247°, 6. 247—260°.

Die gröfste Menge destillierte zwischen 230 und 240° über, während zwischen 247 und 260° nur noch eine sehr geringe Menge erhalten wurde.

Zur Prüfung auf etwa vorhandene Aldehyde wurden sämtliche sechs Fraktionen mit einer konzentrierten sauren Natriumsulfitlösung geschüttelt. Es zeigte sich hierbei in Fraktion 1 und 2 eine ziemlich bedeutende krystallinische Ausscheidung, in Fraktion 3 und 4 war sie gering, während in den übrigen Fraktionen nichts davon zu bemerken war. Die krystallinische Masse wurde alsdann auf ein Filter gebracht, mittels der Wasserluftpumpe möglichst von der übrigen Flüssigkeit getrennt, das unverändert gebliebene Öl im Scheidetrichter von der sauren Natriumsulfitlösung befreit und mit Chlorcalcium entwässert. Das auf dem Filter verbliebene aldehydschwefligsaure Salz (nur 1.5 g aus 500 g Öl) wurde zwischen Filtrierpapier geprefst und zur Abscheidung des Aldehyds mit konzentrierter Sodalösung geschüttelt. Alsbald schieden sich auf der Oberfläche kleine, farblose, ölige Tropfen ab, die mit Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb der Aldehyd in Gestalt einer öligen,

farblosen, stark nach Benzaldehyd riechenden Flüssigkeit zurück, die sich an der Luft bald gelblich färbte.

Diese kleine Menge Aldehyd, welche auf diese Weise resultierte, wurde nach den Angaben von Fischer[1]) in die Phenylhydrazinverbindung übergeführt, und zwar wurde der Aldehyd im Molekularverhältnis mit Phenylhydrazin direkt in Reaktion versetzt. Unter Wärmeentwicklung erstarrte die Masse zu einem gelblich roten, krystallinischen Körper, der an der Luft sich dunkler färbte. Aus Äther, in dem er sich sehr leicht löste, wurde er in nadelförmigen, zu Büscheln angeordneten Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 151—152° lag. Fischer giebt für Benzylidenphenylhydrazin den Schmelzpunkt 152,5° an. Aus nicht zu verdünntem Alkohol krystallisierte das Hydrazid in Blättchen. Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dafs der in dem sogenannten Zimmtwurzelöl in geringer Quantität vorkommende Aldehyd als Benzaldehyd anzusprechen ist Eine höher schmelzende, auf das Phenylhydrazid des Zimmtaldehyds hinweisende Verbindung konnte aus dem fraglichen Zimmtöle nicht isoliert werden.

Das Vorkommen des Benzaldehyds in dem vorliegenden Zimmtöle ist sehr bemerkenswert, da weder im Zimmtblätteröl, noch in dem der Rinde, welches im wesentlichen aus Zimmtaldehyd besteht, bisher Benzaldehyd nachgewiesen werden konnte.

Das vom aldehydschwefligsaurem Salz getrennte Öl wurde rektifiziert und hierbei folgende Fraktionen gesondert:

1. 175—210°, 2. 210—220°, 3. 220—230°, 4. 230—240°, 5. 240—250°.

Die Fraktionen 1 und 2 rochen angenehm terpenartig, Fraktion 4 aber stark nach Safrol $C^{10}H^{10}O^2$. Bei einer nochmaligen Rektifikation trat eine Verschiebung der Siedepunkte ein. Während bei der ersten Rektifikation ein ziemlich konstanter Siedepunkt bei 225° lag, verschwand dieser bei der darauf folgenden und statt seiner trat ein solcher bei 230—232° und 234—237° auf.

Die Fraktionen der zweiten Rektifikation waren folgende:

1. 175—210°, 2. 210—220°, 3. 220—230°, 4. 230—232°, 5. 232—234°, 6. 234—237°, 7. 237—245°.

Von den Fraktionen 4 und 6 wurden umstehende Elementaranalysen ausgeführt:

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 190. Seite 134.

a) Fraktion 230—232°.

I. 0,0826 g Substanz gaben 0,2306 CO^2 und 0,0554 H^2O.
II. 0,0984 g Substanz gaben 0,2770 CO^2 und 0,0648 H^2O.

Gefunden:

	I.	II.
C.	76,13 Proz.	76,77 Proz.
H.	7,45 Proz.	7,31 Proz.

b) Fraktion 234—237°.

I. 0,1156 g Substanz gaben 0,3244 CO^2 und 0,0754 H^2O.
II. 0,1034 g Substanz gaben 0,2902 CO^2 und 0,0700 H^2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$
C.	76,53 Proz.	76,42 Proz.	74,07
H.	7,24 Proz.	7,52 Proz.	6,17

Hierauf wurde die Fraktion 175—210° für sich noch einmal fraktioniert, und, wie folgt, zergliedert:

1. 170—180°, 2. 180—190°, 3. 190—200°, 4. 200—230°.

Von den Fraktionen 1—3 wurden Verbrennungen ausgeführt, deren Ergebnisse folgende waren:

1. Siedepunkt 170—180°:

I. 0,1212 g Substanz gaben 0,3856 CO^2 und 0,1222 H^2O.
II. 0,0894 g Substanz gaben 0,2860 CO^2 und 0,0914 H^2O.

Gefunden:

	I.	II.
C.	86,76 Proz.	87,24 Proz.
H.	11,20 Proz.	11,35 Proz.

2. Siedepunkt 180—190°:

I. 0,1192 g Substanz gaben 0,3664 CO^2 und 0,1124 H^2O.

Gefunden:

C. 83,83 Proz.,
H. 10,47 Proz.

3. Siedepunkt 190—200°.

I. 0,1216 g Substanz gaben 0,3716 CO^2 und 0,1090 H^2O.
II. 0,1088 g Substanz gaben 0,3326 CO^2 und 0,0990 H^2O.

Gefunden:

	I.	II.
C.	83,33 Proz.	83,37 Proz.
H.	9,95 Proz.	10,11 Proz.

Nach diesen Analysen scheint in den einzelnen Fraktionen ein Gemisch von Terpenen mit sauerstoffhaltigen Körpern enthalten zu sein, denn die Formel $C^{10}H^{16}$ verlangt C = 88,23 Proz. und H = 11,76 Proz.

Ein Teil der Fraktion 234—237°, die sehr stark nach Safrol roch, wurde hierauf zum Nachweis des letzteren der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, um auf diese Weise zu Piperonal oder zur Piperonylsäure, den Oxydationsprodukten des Safrols, zu gelangen. Nach den Angaben von Poleck und Schiff[1]) wurde die Oxydation mit einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung (1 : 40) vorgenommen. Nachdem eine Entfärbung nicht mehr eintrat, wurde vom Braunsteinniederschlag abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Säure versetzt. Hierbei entstand unter Kohlensäureentwicklung ein reichlicher flockiger Niederschlag. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Alsdann wurde er zwischen Fliefspapier getrocknet und eine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt. Der Schmelzpunkt lag bei 226—227°. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimierte der Körper in feinen, weifsen Nadeln. Der Schmelzpunkt der Piperonylsäure liegt bei 228°. An der Identität des vorliegenden Körpers mit der Piperonylsäure war hiernach wohl nicht mehr zu zweifeln und damit war auch die Anwesenheit von Safrol in dem vorliegenden Öle erwiesen. Der Siedepunkt des Safrols wird zu 231—233°, zu 232—233°, zu 232° und zu 230—232° angegeben. Es wurden daher aus den Fraktionen 4 und 5 der letzten Rektifikation die Anteile vom Siedepunkt 231—233° gesondert und analysiert.

Dabei gaben:

0,1608 g Substanz 0,4458 CO^2 und 0,1014 H^2O.
0,1806 g Substanz 0,5028 CO^2 und 0,1162 H^2O.

Gefunden:		Berechnet für $C^{10}H^{10}O^2$:
I.	II.	
C. 75,60 Proz.	75,95 Proz.	C. 74,07 Proz.
H. 7,00 Proz.	7,14 Proz.	H. 6.17 Proz.

Der Unterschied zwischen den gefundenen und berechneten Werten war somit noch ein ziemlich grofser. Es wurden deshalb die bei 230—232° übergehenden Anteile einer Analyse unterworfen, jedoch mit keinem besseren Erfolg, denn

I. 0,0826 g Substanz gaben 0,2306 CO^2 und 0,0554 H^2O.
II. 0,0984 g Substanz gaben 0,2770 CO^2 und 0,0648 H^2O.

Gefunden:	
I.	II.
C. 76,13 Proz.	76,77 Proz.
H. 7,45 Proz.	7,31 Proz.

[1]) Berichte 19, Seite 1094.

In Folge dieser abweichenden Resultate wurde von einem notorisch reinen Safrol, welches mir aus der Sammlung des hiesigen pharmazeutischen Instituts gütigst zur Verfügung gestellt wurde, der Siedepunkt bestimmt und dieser zwischen 232 und 233° gefunden. Hierauf wurden dann aus obigen Fraktionen die zwischen 232 und 233° siedenden Anteile heraus destilliert und von ihnen dann eine Verbrennung ausgeführt. Hierbei wurde schliefslich ein ziemlich befriedigendes Resultat erzielt. Es ergaben nämlich

0,1464 g Substanz 0.4004 CO^2 und 0,0908 H^2O.

entsprechend 74,59 Proz. C. und 6,89 Proz. H; die Theorie verlangt 74,07 Proz. C und 6,17 Proz. H.

Sowohl aus den Daten der letzten Analyse, als auch aus den sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften des vorliegenden Körpers, wie dem Siedepunkt, dem Oxydationsprodukt, geht wohl die Identität desselben mit Safrol hervor.

Das oben erwähnte, bei 247,5° siedende Eugenol, welches ebenso wie im Öl der Blätter, auch in dem vorliegenden Öle den Hauptbestandteil ausmacht, gab die für das eigentliche Eugenol charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid, sowie mit Brom und Schwefelsäure.

Die Resultate einer von demselben ausgeführten Verbrennung waren folgende:

0,0768 g Substanz gaben 0,2055 CO^2 und 0,0505 H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $C^{10}H^{12}O^2$:
C. 72,96 Proz.	C. 73,17 Proz.
H. 7,30 Proz.	H. 7,32 Proz.

Auch von diesem Produkte wurde die für das Eugenol charakteristische Benzoylverbindung dargestellt und analysiert.

0,2202 g Substanz gaben 0,6123 CO^2 und 0,01190 H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $C^{17}H^{16}O^3$:
C. 75,83 Proz.	C. 76,12 Proz.
H. 5,97 Proz.	H. 5,97 Proz.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag ebenfalls zwischen 69 und 70°. Somit war auch hier das Vorhandensein des eigentlichen Eugenols erwiesen.

Schliefslich wurden noch die zwischen 250 und 254° siedenden Anteile des fraglichen Öls zur Prüfung auf Methyleugenol nach den Angaben von Petersen, wie bei Zimmtblätteröl angegeben wurde, der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat unterworfen. Nachdem eine Entfärbung der Flüssigkeit nicht mehr eintrat, wurde filtriert und

der Braunsteinniederschlag mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden dann auf dem Dampfbade auf ein kleines Volumen eingedampft, filtriert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Auch hier trat Kohlensäureentwicklung auf. Gleichzeitig aber schied sich ein weifser Niederschlag aus. Die Flüssigkeit wurde dann mit Äther ausgeschüttelt, in welchem sich der Niederschlag leicht auflöste. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben rosettenartige, weifse Krystalle. Ein Versuch, dieselben aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, ergab ein schlechtes Resultat. Es wurde daher zur Trockne eingedampft und der Rückstand öfter mit Wasser ausgekocht. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung schieden sich schön weifse Krystalle aus. Diese wurden zwischen Fliefspapier getrocknet und dann zwischen zwei Uhrgläsern sublimiert. Es sublimierten hierbei schöne, weifse, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt scharf bei 120° lag. Mit Eisenchlorid gab die Lösung der Säure einen braunroten, voluminösen Niederschlag. Die bei der Oxydation entstandene Säure war also Benzoesäure. Wäre Methyleugenol vorhanden gewesen, so hätte als Oxydationsprodukt sich Veratrumsäure, deren Schmelzpunkt bei 179.5° liegt, bilden müssen.

Eine Analyse der bei 250—254° siedenden Anteile führte zu folgenden Werten:

I. 0,1054 g Substanz gaben 0.2822 CO^2 und 0,0722 H^2O.
II. 0,1025 g Substanz gaben 0,2755 CO^2 und 0,0708 H^2O.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C^{10}H^{12}O^2$
C. 73,02 Proz.	73,30 Proz.	C. 73,17 Proz.
H. 7,61 Proz.	7,67 Proz.	H. 7,32 Proz.

Eine kleine Probe, in Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, gab eine mehr ins Grünliche spielende Farbe, während auf Ammoniakzusatz auch hier bald der Übergang in ein Schmutzigrot stattfand. Aus der bei der Oxydation gebildeten Benzoesäure liefs sich leider kein weiterer Schlufs auf das Ausgangsmaterial ziehen. Dem hohen Siedepunkt nach zu urteilen, dürfte die Anwesenheit von Isoeugenol nicht ausgeschlossen sein.

Zusammenstellung der Resultate.

Die Resultate vorliegender Arbeit mögen in Folgendem kurz zusammengefafst werden:

Die Angaben von Stenhouse und Schaer über das Zimmtblätteröl wurden fast vollständig bestätigt gefunden.

Das Zimmtblätteröl enthält somit als Hauptbestandteil Eugenol, ferner in geringer Menge ein Terpen und einen aldehydartigen Körper, welcher als Zimmtaldehyd charakterisiert werden konnte. Pinen und Cineol scheinen in dem Zimmtblätteröl nicht vorhanden zu sein.

Ob aufser dem Eugenol noch eine mit demselben isomere Verbindung oder ein Äther desselben im Zimmtblätteröl vorhanden ist, konnte nicht mit Bestimmtheit erwiesen werden. Die von Stenhouse aufgefundene Benzoesäure konnte, wie von Schaer, auch von mir nicht nachgewiesen werden.

Das ursprünglich als Zimmtwurzelöl bezeichnete Handelsprodukt enthält ebenso wie das ätherische Öl der Zimmtblätter als Hauptbestandteil Eugenol, aufserdem Safrol, sowie Benzaldehyd in geringer Menge. Im Vergleich zum Zimmtblätteröl enthält es eine bedeutend gröfsere Menge von Terpenen.

Sollte sich das als Handelsprodukt bezogene Zimmtöl wirklich als Zimmtwurzelöl herausstellen, so würden in der Zimmtpflanze in drei verschiedenen Organen, der Rinde, den Blättern und der Wurzel drei wesentlich von einander verschiedene ätherische Öle enthalten sein.

Ist dagegen das fragliche Zimmtöl, in Übereinstimmung mit den neuesten Veröffentlichungen der Firma Schimmel & Co., ebenfalls als Zimmtblätteröl anzusehen, so mufs es befremden, dafs dasselbe Benzaldehyd in geringer Menge enthält, während in dem notorisch echten Zimmtblätteröle dieser Aldehyd nicht nachweisbar war, wohl aber Zimmtaldehyd. Die Gegenwart gröfserer Terpenmengen, sowie des Safrols könnten eventuell auf eine am Produktionsorte ausgeführte Verfälschung mit Sassafrasöl oder einem ähnlichen ätherischen Öle zurückgeführt werden.

Marburg, im Oktober 1891.

Asche der Kamala.

Nachträgliche Bemerkung von F. A. Flückiger.

(Eingegangen den 4. April 1892.)

Seit meiner Mitteilung über Kamala im Archiv der Pharmacie, Bd. 230 (1892), S. 3 bin ich in den Bezitz einer Probe der gleichen Droge gekommen, welche in einem der südlichsten Standorte des Mallotus philippinensis gesammelt worden ist, nämlich in Richmond River Distrikt, im Nordosten von New South Wales, unweit der Grenze von Queensland. Für die gütige Besorgung dieser Kamala bin ich Herrn J. H. Maiden, F. L. S., F. C. S., Curator of the Technological Museum in Sydney, verpflichtet.

Die Verpackung hatte auf der weiten Reise gelitten, so dafs ohne Zweifel ein Teil der Kamala aus der Schachtel herausgefallen sein musste. Offenbar hatte auf die Sammlung der Früchte nicht die gleiche Sorgfalt verwendet werden können, wie bei der in dem genannten Aufsatze beschriebenen Probe aus Java; Stiele und Blätter waren in einiger Menge mitgekommen und die Kapseln überreif, daher weniger dicht mit Drüsen besetzt. Diese waren bei weitem nicht so lebhaft rot wie die oben erwähnte Sendung aus Buitenzorg. Unter diesen Umständen durfte ich mich nicht wundern, nur 9,3 Proz. absieben zu können, eine Ausbeute, welche sicherlich nicht den eigentlichen Verhältnissen entspricht.

Die ziemlich matte Farbe dieser australischen Kamala liefs dem Verdachte Raum, dafs sie mit Erde verunreinigt sein möchte. 2,178 g der lufttrockenen Droge gaben aber doch nicht mehr als 0,037 g, also 3,35 Proz. Asche. Einer zweiten Schachtel der gleichen Herkunft entnommene 1,030 g Kamala lieferten 0,031 g = 3,01 Proz. Asche.

Die Bürgschaft für vollkommene Reinheit der Droge war, wie man sieht, in diesem Falle nicht so ganz zweifellos, wie in dem frühern und doch blieb der Betrag der Asche immer noch in hinreichender Nähe der von mir behaupteten Grenze von 3 Prozent.

Ich habe nun in dieser Hinsicht Kamala aus den Nordwest-Provinzen Indiens, aus Zentral-Indien, aus Java und aus New South Wales vorgeführt und darf wohl den Schlufs ziehen, dafs auch nicht etwa klimatische Verhältnisse den Gehalt an unverbrennlichen Stoffen zu beeinflussen vermögen.

Die oben angeführten Gewichtsbestimmungen verdanke ich Herrn J. E. Gerock, Assistenten des Pharmaceutischen Instituts.

Digitalin verum.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen den 4. April 1892.)

Das Bestreben, die pharmakologisch wichtigen Bestandteile der *Digitalis purpurea* in chemisch reinem und wenn möglich in krystallisiertem Zustande darzustellen, hat schon eine sehr grofse Anzahl von Untersuchungen veranlafst, ohne dafs jedoch bisher irgend eine derselben von dauerndem praktischem Erfolge begleitet gewesen wäre. Nativelle[1]) glaubte zwar jenes Ziel erreicht zu haben und ein nach seinen Angaben hergestelltes Präparat wurde einige Zeit hindurch, namentlich in Frankreich, benutzt, schliefslich aber doch wieder verlassen, da es eine zu ungleichmäfsige oder sogar direkt schädliche Wirkung zeigte: Das *„digitaline cristallisée"* Nativelle's war eben ein Gemenge wie alle inzwischen unter gleichem oder ähnlichem Namen in den Handel gebrachten Substanzen. Diese Erkenntnis verdanken wir vorwiegend Schmiedeberg's verdienstvoller Arbeit[2]), deren Hauptresultate die folgenden waren:

Die Blätter und die Samen der *Digitalis purpurea* enthalten in besonders reichlicher Menge ein unwirksames, saponinähnliches Glycosid, das Digitonin, aufserdem aber drei verschiedene Substanzen, welchen die charakteristische Herzwirkung zukommt: das krystallisierte Digitoxin und die beiden amorphen Glycoside Digitalin und Digitaleïn. Von diesen erscheint das Digitoxin zur therapeutischen Verwendung nicht geeignet, weil seine völlige Unlöslichkeit in Wasser grofse Unregelmäfsigkeiten in den Resorptionsverhältnissen befürchten läfst, namentlich aber, weil es nach den Versuchen von Koppe[3]) höchst unangenehme und sogar bedenkliche Nebenwirkungen verursacht. Das Digitalin und das Digitaleïn würden sich dagegen gut zur praktischen Verwendung eignen, wenn es gelänge, die Schwierigkeiten der Reindarstellung zu überwinden.

Auf Veranlassung der Firma C. F. Boehringer u. Soehne in Waldhof, welche zugleich das erforderliche Material zur Verfügung stellte, begann ich vor mehreren Jahren eine erneute Untersuchung der Digitalisstoffe. Über die Ergebnisse derselben habe ich zum

---

[1]) Journ. de pharmac. IV. 9. 255. — 16. 430. — 20. 81.
[2]) Arch. f. exper. Pathol. 3. 16.
[3]) Arch. exper. Pathol. 3. 274

Teil schon an anderer Stelle berichtet[1]): Das Digitonin wurde in krystallisierter Form gewonnen, seine Zusammensetzung ermittelt, seine Spaltungsprodukte untersucht und ferner der Nachweis geliefert, dafs das zur Zeit noch im Handel vorkommende *„Digitalinum crystallisatum"* nichts Anderes ist als nahezu reines Digitonin, d. h. ein als Arzneimittel für Herzleiden völlig wertloses, in anderer Beziehung aber direkt schädliches Präparat, wie am Schlusse dieser Abhandlung gezeigt werden soll.

Wenn ich nun heute mitteilen kann, dafs jetzt auch die Lösung der Hauptaufgabe, nämlich die Auffindung einer praktisch brauchbaren Methode zur Reindarstellung des wirksamen Digitalins, gelungen ist, so verdanke ich dieses günstige Resultat ganz wesentlich der freundlichen Mitwirkung des Herrn Prof. Dr. Boehm in Leipzig, welcher mich durch die pharmakologische Prüfung einer gröfseren Anzahl meiner Präparate auf die richtige Fährte brachte und dem ich auch an dieser Stelle hierfür meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Meine Versuche führten im Zusammenhalte mit den Beobachtungen Boehm's zu folgenden Schlüssen:

1. Aufser dem Digitonin und den wirksamen Substanzen finden sich in den bisherigen käuflichen Digitalinsorten, insbesondere in dem *„Digitalinum pur. pulv."* mindestens noch zwei, völlig amorphe Glycoside.

2. Das Digitaleïn Schmiedeberg's ist sicher ebenfalls ein Gemenge, dessen Wirkung auf die Herzthätigkeit vielleicht durch seinen Gehalt an einem besonderen, bis jetzt noch nicht rein zu erhaltenden Glycoside, vielleicht aber auch nur durch eine schwer ganz zu beseitigende Beimengung von Digitalin bedingt wird.

3. Dagegen ist Schmiedeberg's „Digitalin" ein wahres chemisches Individuum, welches in ausgesprochenem Mafse die charakteristische Herzwirkung besitzt.

Dieses Digitalin wird jetzt nach meinen Angaben von Boehringer in Waldhof fabrikmäfsig hergestellt und unter der Bezeichnung *„Digitalin verum"* als Arzneimittel eingeführt. Dasselbe kann leider auf keinerlei Weise in wirklich krystallisierte Form gebracht werden; umsomehr erscheint es geboten, seine Eigen-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII. 1555. — XXIV. 339 u. 3951.

schaften möglichst genau zu präzisieren und stichhaltige Beweise für die Einheitlichkeit des Materials beizubringen, was in den folgenden Zeilen geschehen soll.

Das *Digitalin verum* bildet ein amorphes weifses Pulver, welches in Wasser aufquillt, sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 1000 T. Wasser und in ca. 100 T. 50prozentigen Alkohols löst. Die wässrigen Lösungen schäumen beim Schütteln, sie sind aufserordentlich zur Schimmelbildung geneigt. Heifser 80—90prozentiger, sowie absoluter Alkohol nehmen reichliche Mengen der Substanz auf und bei der Abkühlung erstarren diese Lösungen, falls man das Minimum von Lösungsmittel genommen hat, zu einem dicken Brei der schon von Schmiedeberg beobachteten Körner, so zwar, dafs dem unbewaffneten Auge eine Krystallisation vorzuliegen scheint, während ein Blick ins Mikroskop sofort lehrt, dafs die Masse aus zwar sehr gleichmäfsig geformten, aber doch völlig strukturlosen Körnern besteht.

Die Gleichmäfsigkeit dieser Abscheidungsform ist aber einerseits eine ganz charakteristische Eigenschaft der Substanz, andererseits ein vortreffliches Kriterium für deren Reinheit: Sobald nämlich dem Digitalin nur wenige Prozente der amorphen Nebenglycoside beigemengt sind, gelingt es überhaupt nicht, die obige Erscheinung hervorzurufen; enthält es aber noch etwas Digitonin und nimmt man zu dem Versuche 85prozentigen Alkohol, so wird man nach dem Erkalten zwischen den erwähnten Körnern vereinzelte Krystallnadeln von Digitonin beobachten.

Noch schärfer lassen sich solche Verunreinigungen des Digitalins durch folgende Proben erkennen:

1. Einige Körnchen des Digitalins mit ca. 2 ccm Kalilauge (1 : 10) übergossen, müssen mindestens 1 Minute lang weifs bleiben; die Gegenwart minimaler Mengen der amorphen Nebenglycoside verrät sich durch das sofortige Auftreten einer intensiven Gelbfärbung.

2) Rührt man *Digitalin verum* mit Wasser zu einem dünnen Brei an, setzt unter Umschütteln auf je 100 T. des verwendeten Wassers 22 T. Amylalkohol hinzu und läfst im verschlossenen Kölbchen stehen, so bilden sich innerhalb 24 Stunden deutliche Krystallwärzchen, falls Digitonin auch nur in höchst geringer Quantität vorhanden ist.

In Chloroform und in Äther ist *Digitalin verum* nahezu unlöslich; versetzt man die mäfsig verdünnte, absolut alkoholische Lösung nach und nach mit kleinen Mengen von Äther, so wird die Lösung plötzlich trüb und innerhalb kurzer Zeit bildet sich dann eine reichliche Abscheidung der Digitalinkörner. Gieſst man die Lösung ab und fügt weiter Äther hinzu, so erreicht man bald einen zweiten Sättigungspunkt und damit eine der ersten ganz gleichartige Fällung, ebenso eine dritte u. s. f. — abermals ein Beweis für die Einheitlichkeit der Substanz.

Der Geschmack des reinen Digitalins ist im Gegensatze zu den Angaben früherer Autoren nur schwach bitter; der von diesen hervorgehobene intensiv bittere und höchst unangenehme Geschmack ist eine Eigentümlichkeit der amorphen Nebenglycoside.

In konz. Salzsäure löst sich *Digitalin verum* mit goldgelber Farbe, ebenso in reiner konz. Schwefelsäure, nur geht die Färbung in letzterem Falle sehr rasch in blutrot über. Fügt man zu der noch gelben schwefelsauren Lösung einen Tropfen Salpetersäure, Eisenchlorid oder Bromwasser, so entsteht ein prachtvolles, aber sehr vergängliches Blaurot, wie es die Digitalisblüte zeigt. Viel sicherer und weit dauerhafter (auf 1—2 Stunden) erhält man aber diese Reaktion, wenn man recht wenig Digitalin direkt in englischer Schwefelsäure ohne weiteren Zusatz löst: Wahrscheinlich ist die geringe Menge von Salpetersäure, welche jene Säure regelmäfsig enthält, gerade hinreichend, um die Erscheinung hervorzurufen, aber nicht genügend, um nachher weitergehende Veränderungen zu veranlassen, wie dies beim absichtlichen Zusatze eines Oxydationsmittels der Fall zu sein scheint, wo schon ein Tropfen verdünnter Salpetersäure oder Bromwasser dem vorhandenen Digitalin gegenüber einen grofsen Überschufs bedeutet.

Digitalin verum bleibt bis ca. 200° weifs, bei 210° beginnt es zu sintern und schmilzt dann gegen 217° unter starker Gelbfärbung.

Die Analyse ergab mir dieselben Resultate, die Schmiedeberg erhalten hatte.

0,1638 g bei 100° getrocknetes Digitalin lieferten 0,3602 g CO^2 und 0,119 g H^2O.

Berechnet für $(C_5H_8O_2)_x$:		Gefunden:	
		Kiliani	Schmiedeberg
C	60,0	59,97	59,95
H	8,0	8,07	8,05

Diese Übereinstimmung der Analysenergebnisse darf wohl als weiterer gewichtiger Beweis dafür geltend gemacht werden, dafs Schmiedeberg's Digitalin als chemisches Individuum betrachtet werden mufs.

Die beste Stütze findet aber diese Auffassung in dem Verhalten des reinen Digitalins zu verdünnter Salzsäure: Dasselbe wird nämlich unter den gleich anzugebenden Bedingungen sehr glatt gespalten in Digitaligenin, Traubenzucker und Digitalose, von welchen Produkten das zuerst genannte sich direkt in hübschen Krystallen ausscheidet, wenn man reines Digitalin benützt, wogegen es entweder gar nicht oder nur auf grofsem Umwege zur Krystallisation gebracht werden kann, wenn ein durch Nebenglycoside verunreinigtes Material zur Anwendung kommt.

Die Spaltung des Digitalins hat schon Schmiedeberg versucht; er erhitzte mit wässriger Salzsäure und bekam neben einer Glycose eine unlösliche harzartige Substanz (Digitaliresin), welche er durch konzentrierte Säure abermals in Zucker und ein zweites Harz zerlegen konnte.

Bei Wiederholung dieser Versuche gewinnt man sofort die Überzeugung, dafs jenes Digitaliresin unmöglich ein einheitlicher Körper sein kann, denn dasselbe scheidet sich fast momentan nach Beginn der Erhitzung ab und reifst dabei, wie der blofse Augenschein lehrt, unveränderte Digitalinkörner mit nieder. Erhitzt man aber weiter, um diese zu zersetzen, so bewirkt die Säure auf der Oberfläche des Harzkuchens schon die zweite Spaltung; im Innern dagegen, wo die Säure nicht eindringen kann, verbleiben unverändertes Digitalin und Digitaliresin. Es mufs also behufs Durchführung einer glatten Spaltung dafür gesorgt werden, dafs während des Erhitzens mit der Säure überhaupt nichts ausfällt, und das gelingt sehr leicht in folgender Weise:

Man übergiefst 1 T. Digitalin mit 8 T. 50prozentigen Alkohols, giebt 2 T. conc. Salzsäure (1,19) hinzu, schüttelt um und erhitzt $^1/_2$ Stunde am Rückflufskühler im kochenden Wasserbade. Die Flüssigkeit wird zunächst klar und färbt sich dann rasch dunkel, scheidet aber während des Erhitzens nur Spuren von harziger Substanz ab. Dagegen bildet sich beim Erkalten (aufserhalb des Wasserbades), namentlich beim Reiben der Wände oder noch rascher nach Einwurf eines fertigen Krystalles eine reichliche Krystallisation von

glänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln (Digitaligenin), welche nach dem Absaugen, Waschen mit 50prozentigem Alkohol und Trockenpressen regelmäfsig 30 Prozent vom Gewicht des verwendeten Digitalins ausmachen. Versetzt man das Filtrat mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt mehrmals mit Äther und hierauf diesen zur Entfernung der aufgenommenen Salzsäure mit stark verdünnter Sodalösung, so gewinnt man nach dem Abdestillieren des Äthers eine zweite Krystallisation desselben Körpers. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus möglichst wenig heifsem 93prozentigem Alkohol (zum Schlusse unter Anwendung von Tierkohle) wird er in hübschen weifsen Nadeln gewonnen.

Das so dargestellte Digitaligenin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in alkoholfreiem Äther, leicht löslich in Alkohol, namentlich beim Erwärmen. Englische und reine Schwefelsäure lösen es unter den gleichen Farbenreactionen wie sie beim Digitalin beschrieben wurden. Die reinen trockenen Krystalle werden beim Reiben sehr stark elektrisch, sie schmelzen bei 210—212°.

0,1106 g bei 100° getrocknete Substanz gab 0,3182 g CO^2 und 0,0891 g H^2O.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_5$:		Gefunden:
C	78,04	78,46
H	8,94	8,95

Selbstverständlich liefsen sich aus den gefundenen Prozentzahlen auch noch andere Formeln mit höherem bezw. niedrigerem Molekulargewicht berechnen; die Zusammensetzung verschiedener Derivate, welche ich schon dargestellt habe, macht es jedoch sehr wahrscheinlich, dafs die oben angeführte Formel die richtige sein dürfte.

Das Digitaligenin, in Substanz appliziert, verursacht nach gütiger Mitteilung des Herrn Professor Boehm beim Frosche keinerlei Wirkung.

Behufs Charakterisierung der übrigen Spaltungsprodukte wurde die mit Äther erschöpfte wässrige Lösung noch einmal mit Chloroform geschüttelt, um eine geringe Menge harziger Substanz zu entfernen, dann erwärmt, um Chloroform und Äther zu verjagen, und nach dem Erkalten durch Behandlung mit Silberoxyd von Salzsäure befreit. Schliefslich verdampfte ich zum Sirup und liefs diesen teils direkt, teils nach Zugabe passender Lösungsmittel unter verschiedenen Bedingungen monatelang stehen, ohne bisher auch nur die geringste Andeutung von Krystallisation erzielen zu können, was mit Rücksicht

auf die nachfolgenden Ergebnisse der weiteren Untersuchung in hohem Grade auffallend erscheint.

Zunächst wurde dann versucht, durch Darstellung eines Osazons Aufschlufs über die Natur des fraglichen Zuckers zu erhalten. Ich gewann ohne Schwierigkeit ein sehr gut krystallisierendes, scheinbar einheitliches Osazon vom Schmelzpunkte 206°; allein die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung harmonierten untereinander ziemlich schlecht und wollten namentlich auf keines der schon bekannten Glieder dieser Körperklasse passen. Es war demnach das Vorhandensein eines Zuckergemenges zu vermuten und zu dessen Erforschung leistete die Oxydationsmethode mittels Brom vortreffliche Dienste, indem von der einen der beiden entstehenden Säuren das Lacton, von der anderen aber das Baryumsalz gut krystallisiert.

Die mit 2 T. Brom versetzte Auflösung von 1 T. des dicken Zuckersirups in 5 T. Wasser absorbierte bei fleifsigem Umschütteln das flüssige Halogen ziemlich rasch. Nach dem Verjagen des noch gelösten Broms und Entfernung der Bromwasserstoffsäure mittels Silberoxyd wurde zum dünnen Sirup verdampft. In diesem bildete sich über Nacht eine starke Krystallisation (A), welche auf dem Saugtrichter durch Waschen mit wenigen Tropfen Wasser nahezu rein weifs erhalten werden konnte. Die Mutterlauge wurde verdünnt und mit kohlensaurem Baryum gekocht, das Filtrat vorsichtig mit Alkohol gesättigt und im verschlossenen Kolben unter öfterem Reiben der Wände stehen gelassen. Innerhalb einiger Tage schieden sich hübsche Wärzchen (B) in ziemlicher Menge aus; sie wurden durch Absaugen, Nachwaschen mit 50proz. Alkohol und Pressen von der Mutterlauge befreit. Entfernt man aus letzterer durch Schwefelsäure das Baryum und bringt die Säurelösung wieder zur Sirupkonsistenz, so kann man hierdurch eine zweite Krystallisation des Körpers A erzielen und das Filtrat hiervon liefert nach abermaliger Überführung in das Baryumsalz bei gleicher Behandlung wie oben, nochmals eine mit B identische Krystallkruste. Auf diesem, zwar etwas umständlichen, aber sehr sicheren Wege gelingt es ohne Schwierigkeit, die beiden durch die Einwirkung des Broms erzeugten Säuren von einander zu trennen.

Beim Umkrystallisieren der Substanz A aus Wasser erhält man prachtvolle, farblose Säulen, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind, neutral reagieren und das Lacton einer

bisher unbekannten Säure, der Digitalonsäure, vorstellen. Das lufttrockene Lacton verliert in Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser; es beginnt etwas über 130° zu sintern und schmilzt bei 138—139°.

0,206 g vakuumtrockene Substanz lieferten 0,3607 g CO^2 und 0,1307 g H^2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O_5$:		Gefunden:
C	47,73	47,76
H	6,82	7,05

Durch Erhitzen des Lactons mit Kali- oder Natron-Lauge erhält man die nicht oder jedenfalls nur sehr schwer krystallisierbaren Alkalisalze der Säure, deren mäfsig verdünnte wässrige Lösung auf Zusatz von Silbernitrat innerhalb kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation (mikroskopische Nadeln) von digitalonsaurem Silber ergiebt. Das Salz ist mit möglichst wenig Wasser auszuwaschen.

0,1818 g des vakuumtrockenen Salzes gaben beim Glühen 0,0646 g Silber.[1])

Berechnet für $C_7H_{13}O_6Ag$:		Gefunden:
Ag	35,82	35,53

Demnach müfste bei der Spaltung des Digitalins ein Zucker $C_7H_{14}O_5$, die Digitalose[2]), entstehen, welcher nach seinem Verhalten zu Brom ein Aldehydradikal enthält und durch seine Zusammensetzung der Rhamnose nahe steht, aus letzterem Grunde aber auch ein grofses Krystallisationsvermögen besitzen sollte; spätere Versuche müssen also noch aufklären, welches die Ursache der oben mitgeteilten gegenteiligen Beobachtung ist.

Auch das aus den Mutterlaugen des Digitalonsäurelactons gewonnene Baryumsalz (B) war durch Umkrystallisieren leicht zu reinigen; es bildete dann scharf abgegrenzte, rautenförmige, vielfach über einander gelagerte Blättchen von dem Aussehen und der Zusammensetzung des gluconsauren Baryums.

0,12 g lufttrockenes Salz verloren im Vakuum ziemlich rasch 0,0098 g oder 8,17 Proz. H_2O[3]) und gaben beim Glühen 0,0399 g $BaCO_3$.

---

[1]) Im Anfange der Zersetzung sublimieren prächtige lange Nadeln einer organischen Verbindung.

[2]) Der Name „Digitalose“ wurde schon einmal von Homolle und Quevenne *(Mémoires sur la digitaline)* gebraucht, aber nicht für ein chemisches Individuum, sondern für ein Gemenge von Glycosiden und deren Zersetzungsprodukten.

[3]) Da dieser Wasserverlust nicht ganz der berechneten Menge (9,29 Proz.) entspricht, wurde zum Vergleiche gewöhnliches gluconsaures Baryum ganz ebenso im Vakuum getrocknet und dabei eine Gewichtsabnahme von 8,07 Proz., also Übereinstimmung mit obigem Resultate beobachtet. — Herzfeld (Lieb. Ann. 220. 335) erhielt gleiche Werte für den Wassergehalt beim Erhitzen des Salzes auf 115°, giebt aber irrtümlicher Weise als berechnete Zahl 8,13 Proz. an.

Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 3H_2O$:	Gefunden:
Ba 23,57	23,12

Der Rest des Baryumsalzes wurde in das Kalksalz verwandelt, welches sich inbezug auf die Form seiner Abscheidung sowie betreffs seiner Löslichkeitsverhältnisse ganz verhielt wie das betr. Salz der gewöhnlichen Gluconsäure.

0,2532 g schwefelsäure trockenes Salz lieferten 0,0326 g CaO.

Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$:	Gefunden:
Ca 9,28	9,19

Die nach E. Fischer's Vorschrift[1]) aus dem Kalksalze bereitete Lösung des Gluconsäurelactons zeigte die entsprechende Rechtsdrehung; demnach liegt d-Gluconsäure vor, und hieraus mufs man schliefsen, dafs aus dem Digitalin auch Traubenzucker abgespalten wurde.

Machen wir nun die, wie früher gesagt, wahrscheinlich richtige Annahme, dafs dem Digitaligenin die Formel $C_{16}H_{22}O_2$ zukommt, so erhalten wir folgende Gleichung:

$$C_{16}H_{22}O_2 + C_6H_{12}O_6 + C_7H_{14}O_5 - H_2O = C_{29}H_{46}O_{12}$$

und damit eine Formel für das Digitalin, welche sich von $C_{30}H_{48}O_{12} = 6C_5H_8O_2$ d. h. von der durch die Elementaranalyse geforderten Zusammensetzung des Glycosides nur durch den Mindergehalt von CH_2 unterscheidet; ob dieselbe wirklich der richtige Ausdruck für das Molekulargewicht der Substanz ist, dies müssen natürlich erst andere Versuche zeigen, welche von mir im weitesten Umfange in Angriff genommen sind.

Aus den im Vorstehenden mitgeteilten Thatsachen dürfte zur Genüge hervorgehen, dafs man das *Digitalin verum* trotz des Mangels der Krystallisationsfähigkeit als chemisches Individuum aufzufassen hat. Daraus folgt aber ohne weiteres, dafs seine Wirkung auf den Organismus eine konstante sein mufs im Gegensatze zu den bisherigen käuflichen Digitalinsorten, welche nur Gemenge wirksamer und unwirksamer Substanzen in wechselnden Mischungsverhältnissen darstellten, so dafs eine sichere Dosierung ganz unmöglich war.

Bei der pharmakologischen Prüfung von *Digitalin verum* machte Herr Prof. Boehm folgende Beobachtungen:

„Das *Digitalin verum* bewirkt bei Fröschen zu 0,5 mg nach 15—30 Minuten systolischen Herzstillstand. Eine Zunahme des Herzpulsvolumens konnte auch bei sehr sorgfältiger

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXIII. 2615.

Dosierung mit Hilfe des Williams-Dreser'schen Apparates bis jetzt nicht nachgewiesen werden.

Bei Hunden wird durch intravenöse Injektion von 2 mg der Blutdruck gesteigert und die Pulsfrequenz unter Vergrößerung des Pulsvolumens verlangsamt. Steigerung der Dosis auf 4 mg verursachte Arhythmie und nach kurzer Zeit plötzlichen Herzstillstand.

Der gleiche Effekt wurde bei der Katze schon durch 1 resp. 2 mg erzielt.

Kaninchen erwiesen sich als viel resistenter. Subkutane Injektionen von 5—8 mg blieben ohne jegliche Wirkung. Bei intravenöser Injektion wurden durch Dosen bis zu 8 mg Blutdruck und Pulsfrequenz nicht merklich beeinflufst. Allmälige Steigerung der Dosis bis auf 15 mg verursachte auch bei Kaninchen nach einiger Zeit plötzlichen Herzstillstand."

Die ersten Versuche über die Wirkung des neuen Arzneimittels auf den Menschen machte Herr Dr. Mottes, praktischer Arzt in München. Derselbe wird über seine Erfahrungen an anderer Stelle berichten. Hier sei nur erwähnt, dafs er die besten Resultate bei 2—3stündigen Gaben von $^1/_4$ mg erzielte, ohne dafs dabei unangenehme oder bedenkliche Erscheinungen auftraten.[1])

Die Benutzung des reinen Digitalins in der ärztlichen Praxis erscheint aber nicht blos mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer sicheren Dosierung geboten. Bekanntlich wurde bisher nach längeren Digitaliskuren häufig eine schädliche (sog. kumulative) Wirkung beobachtet, die sich besonders in einer Benachteiligung des Magens äufserte. Diese Nebenreaktion ist nun höchst wahrscheinlich nicht dem Digitalin, sondern denjenigen Substanzen zuzuschreiben, welche mit jenem durch die bis jetzt als Digitalispräparate verwendeten Gemenge in den Organismus gebracht wurden.

Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen wenigstens die Resultate, welche Herr Prof. Boehm bei der Untersuchung des Digitonins in der angedeuteten Richtung erhielt. Dasselbe ist (abgesehen von Digitoxin) leider der einzige natürliche Begleiter des

[1]) Auch im Münchner Krankenhause ergaben sich nach neuerdings eingetroffener gütiger Mitteilung des Herrn Geheimrat von Ziemfsen bei der Prüfung der Substanz sehr gute Resultate. Über diese Versuche, welche noch fortgesetzt werden, ist ebenfalls eine besondere Veröffentlichung in Aussicht gestellt.

Digitalins, welcher zur Zeit absolut rein dargestellt werden kann, zugleich aber auch derjenige, welcher in gröfster Menge vorkommt. Ich verdanke Herrn Prof. Boehm folgende Mitteilung hierüber:

„Das Digitonin besitzt eine sehr energische lokalentzündungserregende Wirkung.

Bei einem Hunde innerlich gegeben, bewirken Dosen von 0,1—1,0 g stets nach kurzer Zeit Erbrechen, wodurch natürlich eine weitere Wirkung des Stoffes auf Magen und Darm vereitelt wird. Dosen unter 0,1 g haben wir dem Hunde 10 Tage lang täglich hintereinander gegeben, ohne dafs sein Befinden dadurch gestört worden wäre. Als wir nun das in Wasser und etwas Gummischleim fein suspendierte Digitonin dem Tiere unter die Haut spritzten, frafs es zwei Tage nicht, war sehr mürrisch und duldete nicht die geringste Berührung der Injektionsstellen. Nach drei Tagen waren wir überrascht zu konstatieren, dafs an beiden Injektionsstellen Thaler grofse Hautstücke wie mit dem Messer herausgeschnitten bis auf die Rückenmuskeln hinein fehlten — es hatten sich nach Abstofsung der Haut in ihrer ganzen Dicke Geschwüre gebildet, die rasch heilten.

Auch bei Fröschen bewirkt Digitonin überall starke lokale Entzündung, infolge dessen diese empfindlicheren Tiere rascher zu Grunde gehen.

Einmal konnte ich bei einem Frosche auch schon eine exquisite Nervenwirkung - es trat heftiger Starrkrampf auf — konstatieren.“ [1])

Um nun zu sehen, ob das reine Digitalin in den zur therapeutischen Wirkung erforderlichen Mengen lokal reizt oder nicht, stellte Herr Prof. Boehm einen Versuch mit demselben gesunden Hunde an, der auf Digitoninjektionen mit so starken Entzündungen reagiert hatte. Er schreibt in dieser Beziehung:

„Das Tier erhielt 3 mg reines Digitalin mit Hilfe von wenigen Tropfen Spiritus in 1 ccm Wasser gelöst unter die Haut. Die Dosis war grofs genug, um eine starke allgemeine

[1]) Diese Beobachtungen Boehm's rechtfertigen aufs neue den von mir anderwärts (Ber. 24. 3953,) geäufserten Wunsch, dafs die Bezeich- „Digitalinum cryst.“ welche noch jetzt in den Preislisten für ein fast nur aus Digitonin bestehendes Präparat gebraucht wird, nicht mehr benutzt werden möge.

Wirkung hervorzurufen, die fast 24 Stunden andauerte, aber an der Injektionsstelle ist nicht die geringste Entzündung oder sonstige Veränderung wahrzunehmen gewesen. Man darf daraus den Schluſs ziehen, daſs Digitalin verum, in der zur Herbeiführung der allgemeinen Wirkung erforderlichen Dosis örtlich nicht entzündungserregend wird, und daher auch wohl beim Menschen Versuche mit subkutaner Injektion statthaft sind.

Ferner ist die Vermutung gerechtfertigt, daſs die Nebenstoffe des Digitalins in den bisherigen Handelspräparaten sowie im Digitalispulver und im Infusum bei der sogenannten cumulativen Wirkung beteiligt sein dürften."

Das Digitalin verum besitzt allerdings noch eine wesentliche Schattenseite, das ist der Mangel der Krystallisationsfähigkeit und ich war natürlich schon in sehr verschiedenartiger Weise bemüht, dem abzuhelfen. Als Haupthindernis erweist sich aber hierbei der Umstand, daſs schon minimale chemische Veränderungen die Wirkungsfähigkeit völlig aufheben. Erhitzt man z. B. das Digitalin nur wenige Minuten mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich dabei ein hübsch krystallisierendes Produkt, dessen Analyse zu der Formel $C_{29}H_{44}O_{11}$ d. h. zu derjenigen eines Digitalinhydrids führte. Dasselbe ist aber nach Prof. Boehm ganz wirkungslos. Ich werde übrigens nach Kräften bestrebt sein, über die praktisch wie wissenschaftlich interessanten Digitalisstoffe weitere Aufklärung zu erzielen.

München im April 1892.

Ueber die Darstellung von Digitogenin.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen d. 4. April 1892)

Die Zerlegung des Digitonins in Digitogenin, Dextrose und Galactose nach der früher beschriebenen Methode mittels wässriger Salzsäure[1]) verläuft zwar, wie ich erst kürzlich hervorhob,[2]) verhältnifsmäfsig glatt. Sie besitzt aber den Nachteil, der besonders beim Arbeiten mit gröfseren Mengen sehr fühlbar wird, daſs sich das Digitogenin dabei amorph abscheidet, deshalb schwer auszuwaschen und zu trocknen ist, ehe man es durch Chloroform bezw.

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. XXIII. 1555.
[2]) Ebenda XXIV. 3951.

Alkohol in krystallisierte Form bringen kann. Aufserdem erscheint die Möglichkeit gegeben, dafs dem ausfallenden Digitogenin Anteile von unzersetztem Digitonin oder dessen erstem Spaltungsprodukte, dem Digitoresin, beigemengt bleiben, welche so der vollständigen Zersetzung entgehen.

Die günstigen Resultate, welche mir laut der vorhergehenden Mitteilung die Spaltung des Digitalins in alkoholischer Lösung ergeben hatten, veranlafsten mich daher, die gleiche Methode auch beim Digitonin zu benützen. Der Erfolg war hier ebenfalls ein sehr guter; nur mufste zur Erzielung desselben stärkerer Alkohol und eine länger andauernde Erhitzung angewendet werden. Nach Versuchen des Herrn stud. Sanda verfährt man am besten in folgender Weise:

Eine Mischung von 1 T. Digitonin ($C_{27} H_{46} O_{14} + 5 H_2O$) mit 8 T. dreiundneunzigprozentigen Alkohols und 2 T. konzentrierter Salzsäure (1,19) wird $1^1/_2$ Stunden in kochendem Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Man läfst im Wasserbade langsam erkalten, wobei sich nach und nach die ganze Flüssigkeit mit prächtigen Warzen von Digitogenin erfüllt. Dieses wird abgesaugt, mit 80 prozentigem Alkohol gewaschen und trocken gepreſst; sein Gewicht beträgt 23—27 Proz. des Glycosids; es bedarf zur weiteren Verarbeitung (z. B. auf Digitogensäure) keinerlei Reinigung mehr. Das Filtrat von dieser ersten Krystallisation versetzt man mit Calciumcarbonat bis zum Aufhören des Aufbrausens, destilliert den gröfsten Teil des Alkohols ab, fügt zum Rückstande Wasser und schüttelt die Mischung mit Chloroform. Letzteres wird durch Natriumsulfat entwässert, abdestilliert und der dabei verbleibende Rückstand, welcher aus weniger reinem Digitogenin besteht, aus 93 prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Man gewinnt so noch ca. 5 Proz. Digitogenin, im Ganzen also ca. 30 Proz., während die Theorie 36.8 Proz. Ausbeute verlangt. Diese Differenz erklärt sich durch den Umstand, dafs die alkoholischen Mutterlaugen, welche man beim Umkrystallisieren des aus der Chloroformlösung gewonnenen rohen Digitogenins erhält, noch einen harzartigen Körper (Schmiedeberg's Digitoresin) enthalten, welcher bei abermaliger Behandlung mit alkoholischer Salzsäure eine neue Quantität von Digitogenin liefert, also bei der ersten Erhitzung nicht völlig gespalten wurde. Von Interesse dürfte die Thatsache sein, dafs bei der erwähnten zweiten Spaltung vorwiegend nur Galactose auftritt. Die Dextrose scheint also leichter und eben deshalb zuerst aus dem Digitonin abgetrennt zu werden.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Thierärztl. Hochschule zu Hannover.

Ueber bleisaures Calcium und seine Verwendung zu Aschenanalysen.

Von Konrad Wedemeyer.

(Eingeg. 12. 4. 1892.)

Nach G. Kafsner[1]) soll zur Darstellung des Calciumplumbats mittlere Rotglut, und zur Darstellung kleiner Mengen eine Temperatur genügen, wie sie die Flamme eines Bunsenbrenners zu erzeugen vermag. Mischt man aequivalente Mengen chemisch reinen Calciumcarbonats und Bleioxyds gut durcheinander, und glüht das Gemisch in flacher Pozellanschale unter fortwährendem Umrühren, so ist eine vollständige Bildung von Calciumplumbat selbst bei Anwendung kleiner Mengen nur äufserst schwer zu erreichen. Es lässt sich nach stundenlangem Glühen immer noch unzersetztes Calciumcarbonat und Bleioxyd nachweisen. Nach Kafsner giebt das fertige Calciumplumbat, mit verdünnter Salpetersäure geschüttelt, ein Filtrat, welches durch Schwefelwasserstoff nicht mehr verändert wird. Dies ist aber nur der Fall, wenn die Stärke der verdünnten Salpetersäure eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Chemisch reines Calciumplumbat giebt beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure, die 8 Proz. enthält, einen dunkelbraunen Rückstand und ein Filtrat, dafs durch H_2S noch verändert wird; bei stärkerer Verdünnung der HNO_3 entsteht ein gelbbrauner Rückstand und ein Filtrat, welches durch Schwefelwasserstoff nicht mehr verändert wird.

Ein noch sichereres Mittel, die fertige Bildung des Calciumplumbates zu erkennen, besteht darin, die Menge des disponiblen Sauerstoffs zu bestimmen. Hierunter versteht Kafsner die Menge des durch Reagentien etc. nutzbar zu machenden Sauerstoffs des Calciumplumbats. Die Bestimmung geschieht, indem man das Calciumplumbat mit einer bekannten Menge überschüssiger Oxalsäure durch Salpetersäure oder Essigsäure in Lösung bringt und dann mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung den Überschufs an Oxalsäure zurücktitriert. Aus der Differenz berechnet man den Sauerstoff. Am Schlufs einstündigen Glühens über der Bunsenflamme fand ich an

[1]) diese Zeitschr. 1890, 228, 109.

disponiblem Sauerstoff nur 0,18 Proz.; als dann immer wieder eine Stunde unter beständigem Umrühren geglüht wurde, wurden je 2,30 Proz., und 4,15 Proz. gefunden, während 4,56 Proz. disponibler Sauerstoff vorhanden sein müssten. Es hat also selbst nicht nach 4 Stunden langem Glühen eine vollständige Bildung des Calciumplumbates stattgefunden. Auch durch Wägung läfst sich konstatieren, dafs immer wechselnde Mengen Kohlensäure abgegeben und wechselnde Mengen Sauerstoff aufgenommen werden. Für 2 g Mischung fand ich nach je 1 stundenlangem Glühen I) 0,0022 g Zunahme, II) 0,0174 g Zunahme, III) 0,0028 g Zunahme, IV) 0,0303 g Abnahme. Es scheint sich hiernach das Bleioxyd erst weiter zu oxydieren und treibt dann die Kohlensäure des Calciumcarbonates aus. Versuche auf dem Gebläse gaben dieselben Resultate, jedoch fand hier die Bildung des $Ca_2\,PbO_4$ schneller statt. Dieselben Resultate erhielt ich ferner bei Versuchen mit dem neuen von Hugershoff in den Handel gebrachten Brenner, durch welchen ein 4 mm dicker Kupferdraht leicht schmilzt.

Die Darstellung chemisch reinen Calciumplumbats gelingt nach meinen Versuchen aber leicht durch Erhitzen der Mischung von Bleioxyd und Calciumcarbonat im Verbrennungsrohre im Luftstrome. Nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen war weder Kohlensäure noch Bleioxyd nachweisbar und betrug die Menge des disponiblen Sauerstoffs 4,35 Proz.

Aus dieser schwierigen Bildungsweise läfst sich leicht erkennen, dafs Calciumplumbat als Sauerstoffüberträger bei Aschenanalysen die die Arbeit weder abkürzt, noch überhaupt ein sicheres Resultat zu erhalten zuläfst.

Dafs reines Calciumplumbat als Sauerstoffüberträger jedoch kräftig bei Aschenanalysen wirkt, hat der folgende Versuch ergeben: 1 g Fleischmehl verbrauchten unter starker Rauchabsonderung zum vollständigen Weifsbrennen 1 Stunde 45 Min. und gaben 0,0441 Asche. 1 g Fleischmehl mit 1 g chemisch reinem Calciumplumbat gemischt und erhitzt, gaben fast keine Rauchabsonderung, sondern das Verglimmen der Kohle trat unter fast explosionsartigen Erscheinungen auf, worauf nach 20 Min. Kohle in dem gelben Gemisch nicht mehr zu erkennen war. Die Regeneration des Calciumcarbonats und des Bleisuperoxyds zu $Ca_2\,PbO_4$ geht wie oben angegeben, sehr langsam vor sich und ist mir nie so schnell und leicht gelungen, wie dies

W. Kwasnik*) angiebt. Ich erhielt beim weiteren Glühen wiederum annähernde Verhältnisse wie oben. Wendet man höhere Temperatur an, um die Regeneration zu beschleunigen, so werden Aschen, die Chloride enthalten, immerhin falsche Resultate geben.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

Chemische Untersuchung des flüchtigen Öls der *Lindera sericea Bl.* (Kuromoji-Öl).

von Wilhelm Kwasnik.*)

Litteratur-Angaben über das Kuromoji-Öl sind nicht vorhanden, da es bisher Gegenstand chemischer Untersuchungen nicht gewesen ist, selbst die Mitteilungen über die Stammpflanze sind nur sehr spärlich, obgleich sie in ihrer Heimat weit verbreitet ist. Bis vor wenigen Jahren war das Öl auf dem japanesischen Markte noch vollständig unbekannt, trotzdem die Pflanze selbst „Kuromoji" (*v. Lindera sericea Blume s. Benzoïn sericeum Sieb. et Zucc.*, zu den Laurineen gehörig) ein in allen Gebirgen des Landes einheimischer Baum ist. Nur das Holz mit der Rinde wurde allgemein benutzt zur Anfertigung von „Yoji", Zahnstochern, und zwar infolge seines angenehmen Geruches. Auf den europäischen Markt kam das Öl erst im Jahre 1888, eingeführt von der rühmlichst bekannten Firma Schimmel & Co., Leipzig, welche mir auch das zur Untersuchung benötigte Material lieferte. Es scheint nicht festgestellt zu sein, aus welchen Organen der Pflanze das ätherische Öl gewonnen wird, bald werden die Blätter genannt, bald das Holz, wahrscheinlich ist es jedoch, dafs die Pflanze in allen ihren Teilen von Öldrüsen durchsetzt ist, wenigstens konnte ich an einem, mir vom hiesigen botanischen Garten zur Verfügung gestellten Zweige konstatieren, dafs der charakteristische Geruch des Öles sowohl dem Holze, wie den Blättern eigen ist.

---

*) diese Zeischr. 1890, 228, 178.

*) Der durch seine bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten zu den schönsten Hoffnungen berechtigende talentvolle zweite Assistent am pharmazeutischen Institut zu Breslau Wilhelm Kwasnik ist im Alter von 26 Jahren am 6. Febr. d. J. einer Gehirnentzündung erlegen
Poleck.

Das Rohöl.

Das Kuromoji-Öl besitzt einen feinen, kräftig aromatischen Geruch. Es ist klar und von dunkelgelber Farbe. Das Öl ist leichter als Wasser, das spezifische Gewicht bei 18° mittels der Mohrschen Wage gefunden, beträgt 0,901, bei 20° 0,896. Auf seine optische Aktivität wurde das Öl mit dem Wild'schen Polaristrobometer untersucht; als Lichtquelle diente eine Natriumflamme. Das Öl ist nur sehr wenig optisch aktiv. Der Drehungswinkel betrug bei 100 mm Säulenlänge — 0°4′. Ich will hier gleich bemerken, dafs diese geringe optische Aktivität des Rohöles durch eine fast vollständige gegenseitige Neutralisation eines rechts- und eines linksdrehenden Bestandteiles hervorgerufen wird.

Das Rohöl ist klar löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Eisessig, fetten Ölen. Mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff gemischt, entsteht eine milchigtrübe Lösung. Die Chloroformlösung wird jedoch durch einen geringen Alkoholzusatz sofort klar.

Chemisches Verhalten gegen allgemeine Reagentien.

Schwefel und Stickstoff sind in dem Öle nicht nachzuweisen. Die darauf bezüglichen Reaktionen gaben ein negatives Resultat. Das Öl enthält nur C, H, O.

Metallisches Kalium wirkt schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung lebhaft auf das Oel ein. Unter steter Gasentwickelung scheidet sich in dem Oel eine dicke gallertartige Masse aus, die nach mehrtägigem Stehen des Gemisches an der Oberfläche zu einer festen Kruste erstarrt.

Gegen Lackmusfarbstoff verhielt sich das Oel indifferent, freie Säuren, wie sie in manchen ätherischen Oelen vorkommen, sind also ausgeschlossen.

Die alkoholische Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, nimmt eine etwas dunklere, ins violette hinüberspielende Färbung an, so dafs die Anwesenheit eines phenolartigen Körpers in geringer Menge angenommen werden konnte. Gepulvertes Jod wirkt auf das Oel unter Fulmination ein.

Eine Lösung von Kaliumpermangat wird durch das Oel auch in der Kälte fast augenblicklich entfärbt.

Alkoholische ammoniakalische Silberlösung wirkt erst beim Erwärmen auf das Oel ein.

Um über die Gegenwart resp. Abwesenheit aldehyd- oder ketonartiger Körper Aufschluss zu erhalten, wurde das Öl mit einer Natriumbisulfitlösung zusammengebracht und die zulässige vorher durch Versuche ermittelte Alkoholmenge zugesetzt, welche eine Ausscheidung des Natriumbisulfits selbst verhinderte. Es erfolgte auch nach längerem Stehen keinerlei krystallinische Ausscheidung.

Um in dem Rohöl event. vorhandene, in der Kälte erstarrende Bestandteile von den flüssigen Anteilen zu trennen, wurde dasselbe in dem von Brühl konstruierten Gefrierapparat der Einwirkung einer Kältemischung aus gleichen Teilen Eis und Kochsalz unterworfen. Die Temperatur des Öles wurde bis —20° erniedrigt. Dabei trübte sich das Öl und es erfolgte eine allmälige, sehr geringe Abscheidung krystallinischer Flocken, welche in dem Öl gleichmäfsig suspendiert blieben. Der Apparat wurde mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt und die Flüssigkeit rasch abgesaugt. Der auf dem Filter zurückbleibende Anteil bestand lediglich aus Eiskrystallen. Der auf diese Weise ermittelte Wassergehalt des Öles betrug ca. 1 Prozent.

Um die prozentische Zusammensetzung des Öles zu erfahren, wurden mehrere Analysen desselben ausgeführt.

I 0,1364 Substanz gaben 0,4047 CO_2 und 0,1458 H_2O
II. 0,2027 „ „ 0,6032 „ „ 0,2108 „

	I.	II.
C =	80,94 Proz.	81,15 Proz.
H =	11,84 Proz.	11,55 Proz.
O =	7,32 Proz.	7,30 Proz.

Fraktionierte Destillation.

Zur Trennung der einzelnen Bestandteile des Öles wurde dasselbe der fraktionierten Destillation unterworfen. Es wurde zunächst eine Destillation des Oeles auf freiem Feuer und bei gewöhnlichem Druck ausgeführt. Das Sieden begann bei 97°. Während die Temperatur langsam bis 102° stieg, ging ein trübes Destillat über, zumeist Wasser mit etwas übergerissenem Öl. Bei späteren Destillationen wurde das Öl stets vorher getrocknet, weil das in nicht unbeträchtlicher Menge mechanisch beigemischte Wasser die Operation nicht nur verzögerte, sondern auch störte.

Nachdem der wässrige Vorlauf entfernt war, stieg das Thermometer plötzlich bis 172°. Bei 175° gingen die ersten Tropfen über.

Das Thermometer stieg nun sehr langsam weiter. Bis 178° ging nur ein sehr unbeträchtlicher Teil über, während zwischen 180—190° eine Anhäufung des Destillates stattfand.

Namentlich zwischen 180—182° war die Menge des übergegangenen Destillates sehr grofs, so dafs hier der Siedepunkt des am niedrigsten siedenden Bestandteiles zu liegen schien.

Weiter ging von 190—200° unter kontinuirlichem Steigen des Thermometers ein etwas schwereres Destillat über – man sah die einfallenden Tropfen auf den Boden sinken —, ohne dafs ein Siedepunkt besonders hervorgetreten wäre. Erst bei 212° stand das Thermometer wieder für einige Zeit still, um dann langsam bis 230° zu steigen.

Über 230° trat bei weiterem Erhitzen Zersetzung ein.

Der Rückstand im Kolben war nur sehr gering: er bestand aus einem dickflüssigen, dunkelbraun gefärbtem Öle.

Aufgefangen wurden folgende Fraktionen:

1. 175—190°
2. 190—200°
3. 200—212°
4. 212—220°
5. 220—230°

Die weiteren Destillationen wurden nun nicht mehr unter gewöhnlichem Luftdruck, sondern um eine Veränderung der Körper möglichst zu vermeiden, unter Minderdruck mit Anwendung eines Ölbades ausgeführt. Bei einer Verminderung des Druckes auf 10 mm wurde der Siedepunkt der einzelnen Bestandteile um ca. 120° herabgesetzt.

Nach neunmal wiederholtem Destillieren der einzelnen Fraktionen hatte sich das Mengenverhältnis derselben beträchtlich verschoben. Frakt. II und III, welche anfangs der Frakt. I am nächsten standen, waren sehr klein geworden; dagegen hatte Frakt. IV an Menge zugenommen. Die Reihenfolge der einzelnen Fraktionen nach ihrer Quantität war jetzt folgende:

1.	2.	3.	4.	5.
I	IV	V	II	III

Sämtliche Fraktionen waren klar und farblos. Sie reagierten sämtlich neutral und waren klar löslich in Äther, Alkohol, Chloroform etc.

Die schon beim Rohöl erwähnte Reaktion mit Eisenchlorid wurde jetzt nur bei Fraktion V in etwas schärferer Weise beobachtet.

Um mir nun Klarheit über die Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile des Öles zu verschaffen, wurden von den Fraktionen Elementaranalysen ausgeführt.

Durch fraktionierte Destillation allein kann allerdings niemals eine vollständige Trennung erreicht werden, ich konnte auch nicht erwarten, genau stimmende Zahlen zu erhalten; immerhin war es aber möglich, durch die Zusammenstellung der Resultate Fingerzeige für die weitere Behandlung der einzelnen Fraktionen zu erhalten.

I. Fraktion, von 175—190° siedend:
1. 0,1629 Subst. gaben 0,4913 CO_2 und 0,1691 H_2O
2. 0,1550 „ „ 0,4705 „ „ 0,1612 „

II. Fraktion, von 190—200° siedend:
3. 0,2454 Subst. gaben 0,7247 CO_2 und 0,2513 H_2O

III. Fraktion, von 200—212° siedend:
4. 0,1115 Subst. gaben 0,3228 CO_2 und 0,1200 H_2O

IV. Fraktion, von 212—220° siedend:
5. 0,1801 Subst. gaben 0,5140 CO_2 und 0,1851 H_2O
6. 0,2717 „ „ 0,7719 „ „ 0,2882 „

V. Fraktion, von 220—230° siedend:
7. 0,2032 Subst. gaben 0,5940 CO_2 und 0,1665 H_2O
8. 0,1354 „ „ 0,3960 „ „ 0,1110 „

	I.		II.	III.	IV.		V.	
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C	82,53	82,78	80,54	78,96	77,83	77,48	79,72	79,85
H	11,53	11,55	11,37	11,95	11,42	11,81	9,10	9,11

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, findet eine allmälige Abnahme des Kohlenstoffgehaltes statt, während bei Fraktion V wieder eine Erhöhung desselben eintritt.

Fraktion I.

Diese Fraktion umfafst die zwischen 175—190° übergehenden Anteile. Nach wiederholtem Fraktionieren ging die Hauptmenge zwischen 182—184° über.

Die bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen zeigen eine merkwürdige Übereinstimmung mit der prozentischen Zusammensetzung des Körpers $C_{20}H_{34}O$. Andererseits läfst das Resultat der Analyse auch die Annahme zu, dafs nicht ein einheitlicher Körper,

sondern ein Gemisch eines Terpens $C_{10}H_{16}$ mit dem in Fraktion IV gefundenen Körper $C_{10}H_{18}O$ vorliegt.

Berechnet für:		Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{20}H_{34}O$		$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{18}O$	I	II
C	82,76	88,21	77,90	82,53	82,78
H	11,72	11,79	11,71	11,53	11,55

Auffallend ist es, dafs nach den vorliegenden Angaben der Körper $C_{20}H_{34}O$ (wenn ein solcher überhaupt existiert) in ätherischen Ölen stets in Begleitung von $C_{10}H_{18}O$ gefunden wurde.

Grofser erhielt bei der Untersuchung des Corianderöles (von *Coriandrum sativum*) [1]) ebenfalls eine Fraktion von der Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$. Nach seinen Angaben präexistiert diese Verbindung jedoch nicht in dem Öle, sondern bildet sich erst während der Destillation aus dem Körper $C_{10}H_{18}O$, indem zwei Molekel $C_{10}H_{18}O$ unter Abspaltung einer Molekel Wasser zusammentreten und $C_{20}H_{34}O$ bilden.

$$2\,C_{10}H_{18}O = C_{20}H_{34}O + H_2O.$$

Ferner soll auch eine von Wiggers (Annal. d. Chemie 57. 252) aus dem krystallisierten Terpinhydrat mit Hilfe von konz. Jodwasserstoffsäure bei 100° dargestellte Verbindung, welche er Terpinol nennt, die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$ haben.

Auch List [2]) soll beim Destillieren von Terpin in wässriger Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eine Verbindung erhalten haben, welche er als identisch mit Terpinol ansieht.

Wallach [3]) hat jedoch sehr eingehend die Einwirkung der verschiedenen Säuren von verschiedenen Konzentrationsgraden auf Terpinhydrat studiert und den Beweis geführt, dafs das sog. Terpinol nicht als einheitlicher Körper anzusehen ist, sondern aus einem Gemenge verschiedener Terpene — Terpinen, Terpinolen, Dipenten — mit einem sauerstoffhaltigen Bestandteil, dem Terpineol $C_{10}H_{18}O$, besteht.

Auch ich neigte mich mehr der Ansicht zu, dafs die mir vorliegende Fraktion I kein einheitlicher Körper, sondern vielmehr ein Gemisch eines Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Be-

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 14. 2. 2485.
[2]) Annal. d. Chem. 67. 567.
[3]) Annal. d. Chem. 230. 251.

standteil sei. War die Annahme gerechtfertigt, so mufste eine weitere Zerlegung der Fraktion zu abweichenden Zahlen führen. Ich destillierte deshalb mittels eines Linnemann'schen Dephlegmators den genau bei 182° übergehenden Teil heraus.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgendes Resultat:

0,1386 Subst. gaben 0,4049 CO_2 und 0,1436 H_2O

C	85,26
H	11,48

Der Kohlenstoffgehalt war also ganz beträchtlich in die Höhe gegangen und es bestand kein Zweifel mehr, dafs die Fraktion trotz des oft wiederholten Destillierens noch als sehr unrein zu betrachten sei.

Jedenfalls war jetzt der Schlufs berechtigt, dafs diese Fraktion wesentlich aus einem um 180° siedendem Terpen bestand, verunreinigt durch einen sauerstoffhaltigen Körper. Der Siedepunkt dieses letzteren mufste wohl höher liegen, als der des Terpens, da der unter 180° übergehende Anteil nur sehr gering war. Es erschien nicht unwahrscheinlich, dafs hier schon das in Fraktion IV enthaltene Terpineol mit auftrat und dafs die Fraktion II und III, welche sehr gering waren, als Übergangsfraktionen zu betrachten sind. Spätere Versuche bestätigten dies.

Da eine exakte Trennung durch Fraktionieren nicht durchzuführen war, mufste ich solche durch ein chemisches Agens zu bewirken suchen. Gelang es mir, den Körper $C_{10}H_{18}O$ durch Wasserentziehung in ein Terpen überzuführen, so mufste ich dann, wenn meine Voraussetzung richtig war, aus Fraktion I entweder ein reines Terpen oder ein Gemisch solcher erhalten, deren Charakterisierung keine weiteren Schwierigkeiten mehr bot. Nach einigen Mifserfolgen gelangte ich auch auf diesem Wege zu dem erstrebten Ziele.

Zuerst wandte ich als wasserentziehendes Mittel P_2O_5 an. Den Versuch führte ich in der Weise aus, dafs ich zu 20 g der Frakt. I einen Überschufs von P_2O_5 zusetzte und alsdann das Flüssige abzudestillieren versuchte. Es entstand in der Retorte ein brauner, zäher Brei, der die Flüssigkeit hartnäckig zurückhielt. Die Destillation ging sehr langsam vor sich, es bedurfte einer sehr hohen Temperatur, um die Flüssigkeit überzutreiben, auch war die Ausbeute sehr gering. Ich erhielt schliefslich eine deutlich nach

Cymol riechende, etwas fluoreszierende Flüssigkeit, deren Hauptmenge erst über 200° siedete, also zumeist aus polymerisierten Tepenen bestand. Die Reaktion war nicht in der von mir gewünschten Weise verlaufen.

Ich führte denselben Versuch noch einmal mit einer Modifikation aus, ohne dafs das Resultat ein wesentlich besseres gewesen wäre.

Während ich früher die ganze Menge des P_2O_5 auf einmal zusetzte, und dadurch einen schwer destillierbaren Brei erhielt, fügte ich jetzt zu der in einer Retorte befindlichen Flüssigkeit eine unzureichende Menge von P_2O_5 hinzu und destillierte unter Minderdruck ab. Dem Destillat wurde wiederum P_2O_5 zugesetzt und die ganze Operation so oft wiederholt, bis bei erneutem Zusatz keine Einwirkung mehr erfolgte. Aber auch auf diese Weise erhielt ich eine Flüssigkeit, die in einem Intervall von über 40 Graden siedete, wenn auch der unter 200° siedende Anteil gröfser war, als bei dem vorhergehenden Versuche.

Gorup-Besanez[1]) empfiehlt zur Trennung von Kohlenwasserstoffen von sauerstoffhaltigen Ölen Destillation über schmelzendem Kali.

Ich versuchte auch auf diese Weise eine Trennung herbeizuführen.

In einer mit Tubus versehenen Retorte von schwer schmelzbarem Glase befand sich am Boden festes Ätzkali, welches zum Schmelzen erhitzt wurde. In den Tubus mündete luftdicht ein kleiner Scheidetrichter, aus welchem das Öl tropfenweise in die schmelzende Masse einflofs. Jeder einfallende Tropfen erfüllte die Retorte sofort mit weifsen Dämpfen, die sich in dem vorgelegten Liebig'schen Kühler verdichteten. Als Destillat erhielt ich ein sehr unangenehm riechendes Liquidum, welches erst über 200° zu sieden anfing.

Ich mufste also auch von dieser Trennungsmethode absehen, da eine zu weit gehende Veränderung der Körper eingetreten war. Aufserdem leidet die Ausführbarkeit dieser Methode unter dem Umstande, dafs das schmelzende Kali sehr gute Retorten in kurzer Zeit zerstört, so dafs man gezwungen ist, um einige Kubikzentimeter Destillat zu erhalten, mehrere Retorten zu opfern und die Operation

[1]) Annal. d. Chem. 89. 214.

öfter zu unterbrechen. Schliefslich gelang mir auf folgende Weise eine gute Trennung des Terpens von dem sauerstoffhaltigen Körper.

Ich versuchte die zwischen 175—190° siedenden Anteile durch eine fraktionierte Destillation mit Wasserdämpfen weiter zu zerlegen. Durch das in einem Siedekölbchen befindliche Öl wurde ein kräftiger Dampfstrom geleitet und gleichzeitig der Kolben schwach erwärmt. Die übergehenden Wasserdämpfe führten gleich von Anfang verhältnismäfsig viel Öl über, die ganze Operation ging glatt vor sich.

Nachdem aber ein grofser Teil des Öles schon übergegangen war, trat plötzlich mit dem Kolbeninhalt eine Veränderung ein. Während das Öl bisher von den eintretenden Wasserdämpfen gar nicht oder nicht wesentlich getrübt war, wurde jetzt der Kolbeninhalt vollständig undurchsichtig und emulsionsartig getrübt, es wurde also mehr Wasser zurückgehalten. Auch die mit den Wasserdämpfen übergehende Menge des Öles war bedeutend geringer, als vorher. Die Operation wurde daher unterbrochen. Das im Siedekolben zurückgebliebene Öl zeigte jetzt deutlich den Geruch der Frakt. IV. Eine Verbrennung des gut getrockneten Öles lieferte auch annähernd die für $C_{10}H_{18}O$ stimmenden Zahlen.

0,1403 Subst. gaben 0,4050 CO_2 und 0,1471 H_2O.

	Berechnet für: $C_{10}H_{18}O$	Gefunden:
C	77,92	78,72
H	11,60	11,63

Das durch die Wasserdämpfe übergetriebene Öl wurde, nachdem es von dem Wasser getrennt war, durch festes Ätzkali getrocknet. Bei der Verbrennung lieferten:

0,1194 g Subst. 0,3811 CO_2 und 0,1252 H_2O.

	Berechnet für: $C_{10}H_{16}$	Gefunden:
C	88,21	87,03
H	11,79	11,69

Da das Öl gut getrocknet war, mufste die durch die Analyse gefundene Differenz noch auf einen geringen Gehalt von $C_{10}H_{18}O$ zurückgeführt werden. Ich brachte deshalb etwas klein geschnittenes, blankes Natriummetall in die Flüssigkeit. Die Einwirkung war eine sehr träge, aber lang andauernde. Nachdem jedoch eine weitere Einwirkung, auch bei schwachem Erwärmen, nicht mehr erfolgte, wurde das überschüssige Natrium entfernt, und das Oel, welches

eine braune Gallerte ausgeschieden hatte, mit Wasserdampf übergetrieben. Die dem Wasser aufschwimmende ölige Schicht wurde getrennt und gut getrocknet.

Die Analyse ergab:

I. 0,2123 g Subst. gaben 0,6844 CO_2 und 0,2231 H_2O.
II. 0,2017 g „ „ 0,6479 „ „ 0,2119 „

	Berechnet für: $C_{10}H_{16}$	Gefunden: I.	II.
C	88,21	87,92	87,60
H	11,79	11,67	11,66

Die erwünschte Isolierung des Terpens war also gelungen. Es wurde nun auf diese Weise eine gröfsere Quantität des Terpens aus dem Rohöl gewonnen und der Untersuchung unterzogen.

Terpene des Kuromoji-Oeles.

Der nach der oben angegebenen Methode isolierte Anteil des Rohöles stellte eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vor, welche bei 18° ein spez. Gewicht von 0,8504 besitzt. Der Siedepunkt ist nicht konstant; bei 174° gehen die ersten Anteile über, während bei 178—180° die Hauptmenge destilliert.

Die durch die Analyse gefundene Formel, welche den Körper in die Klasse der Terpene einreiht, wurde auch durch eine mit dem Victor Meyer'schen Apparat ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigt.

$$S = \frac{P\,(1 + a\,t)\,760\,.\,14{,}44}{0{,}001293\,(H - w)\,V}$$

P = Gewicht der angewendeten Substanz = 0,0506
V = abgelesenes Gasvolumen = 9,6 ccm
H = Barometerstand = 765 mm
t = Temperatur = 20° C.
w = Tension des Wasserdampfes bei t° = 17,391 mm
a = Ausdehnungscoefficient der Luft = 0,00367

$$S = \frac{0.0506\,.\,1{,}0832\,.\,760\,.\,14{,}14}{0{,}001293\,(765 - 17{,}391)\,9{,}6}$$

Für $C_{10}H_{16}$ berechnete Dampfdichte:	Gefunden:
68	68,72

Das optische Drehungsvermögen wurde ebenso wie beim Rohöl und in allen folgenden Fällen mittels des Wild'schen Polaristrobometers festgestellt. Die Ablenkung war für eine Rohrlänge von 100 mm + 13,7°. Dieses optische Drehungsvermögen im Verein mit dem inkonstanten Siedepunkte machten es wahrscheinlich, dafs

nicht ein einzelnes Terpen, sondern ein Gemisch von Terpenen vorlag. Denn zweifellos lag der Siedepunkt des den Hauptbestandteil dieser Fraktion ausmachenden Körpers zwischen 175°—180°. Von Terpenen dieses oder eines nahe angrenzenden Siedepunktes kommen hierbei nur Dipenten (Siedepkt. 178°), Terpinen (Siedepk. 180°) und Terpinolen (Siedepkt. 185°) in Betracht. Diese drei Kohlenwasserstoffe sind aber sämtlich optisch inaktiv, und ist die optische Aktivität der Fraktion nur durch die Gegenwart eines rechtsdrehenden Terpens zu erklären, welches in den unter 178° siedenden Anteilen zu suchen ist.

Es wurde daher diese Fraktion wiederholt, und zwar unter Zuhilfenahme des Linnemann'schen Dephlegmators in zwei Teile zerlegt und so der unterhalb 178° siedende Anteil von der bei 178° bis 180° übergehenden Hauptmenge der Flüssigkeit getrennt. Die Menge des bei 178° übergehenden Anteiles war sehr gering, ich erhielt aus 100 g Flüssigkeit ca. 3 ccm des niedriger siedenden Terpens.

Da die Terpene in ihrem Verhalten gegen Brom die meisten charakteristischen Unterschiede zeigen, so stellte ich zur weiteren Charakterisierung des Terpens dessen Bromverbindung dar.

Das unterhalb 178° siedende Terpen.
Verhalten gegen Brom.

Die Bromierung wurde nach Wallach's Vorschrift ausgeführt.[1]) Ich löste das Terpen in der zehnfachen Menge Eisessig, setzte unter guter Kühlung tropfenweise Brom im geringen Überschufs zu und gofs die Lösung in bereitstehendes Eiswasser ein.

Es schied sich ein weifser krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren aus Essigäther wiederholt umkrystallisiert wurde. Den Schmelzpunkt desselben fand ich bei 104° liegend.

Die Brombestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit chlorfreiem Kalk gewichtsanalytisch ausgeführt.

I. 0,2121 Subst. gaben 0,3493 AgBr
II. 0,4269 „ „ 0,7117 „

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{10}H_{16}Br_4$		I.	II.
Br	70,17 Proz.	70,09 Proz.	70,07 Proz.

[1]) Annal. d. Chem. 227. 279. 239. 3,12.

Diese Eigenschaft des Terpens, mit Brom ein krystallisierendes Tetrabromid mit dem Schmelzpunkt 104° zu geben, im Verein mit dem zwischen 175—180° liegendem Siedepunkte und dem optischen Drehungsvermögen, charakterisieren das Terpen als das in vielen ätherischen Oelen gefundene Rechts-Limonen.

Das höher siedende Terpen.

Wie schon erwähnt, hatte ich aus dem Kuromoji-Oel noch ein zweites höher siedendes Terpen isoliert. Der Siedepunkt lag bei 178°—180°. Von den bekannten Terpenen lassen sich in dieser Fraktion vermuten Dipenten (178°), Terpinen (180°), Terpinolen (185°).

Durch ihre charakteristischen Bromverbindungen lassen sich diese Terpene sowohl von dem schon beschriebenen Limonen, als auch untereinander scharf unterscheiden, so dafs bei Gegenwart eines dieser bekannten Kohlenwasserstoffe Schwierigkeiten nicht mehr zu erwarten waren.

Da mir von diesem Terpen mehr Material zur Verfügung stand, so wurden aufser der Bromverbindung zur näheren Charakterisierung auch noch andere Derivate dargestellt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff.

Nach der neueren Vorschrift von Wallach wird das Terpen der Einwirkung der Haloïdsäuren in eisessigsaurer Lösung unterworfen.

Da ich diesen Versuch im Verlauf meiner Arbeit öfter auszuführen hatte, stellte ich mir den dazu erforderlichen, durch getrocknetes Salzsäuregas vollständig gesättigten Eisessig in gröfserer Quantität her. Derselbe hielt sich vortrefflich und selbst nach längerem Stehen und oftmaligem Oeffnen des Gefäfses blieb die Reaktion damit nie aus.

Der Versuch selbst wurde so ausgeführt, dafs zu der eisessigsauren Lösung des Terpens der vorhin erwähnte, mit Salzsäuregas gesättigte Eisessig zugefügt wurde. Nach erfolgter Einwirkung, welche sich sehr gut verfolgen liefs, da die anfangs farblose Flüssigkeit sich allmälig bis dunkelrot färbte, wurde das Ganze in Eiswasser gegossen. Es schied sich bald ein fester Niederschlag aus.

Die Krystalle wurden zwischen Fliefspapier abgepreſst und hatten nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 50 °.

Die Chlorbestimmung zeigte, dafs ein Dichlorhydrat $C_{10} H_{16} . 2 HCl$ vorlag.

0,3984 g Substanz gaben 0,5436 Ag Cl.

Berechnet für: $C_{10} H_{16} . 2 HCl$.	Gefunden:
Cl 33,94	33,76

Die erhaltene Verbindung war also mit dem Dipentendichlorhydrat identisch. Da dasselbe aber sowohl aus Limonen, Dipenten, Terpinolen, als auch Terpineol erhalten werden kann, konnten aus diesem Resultat keine endgültigen Schlüsse gezogen werden.

Einwirkung von Brom,

Um die Darstellung der Bromverbindungen nach verschiedenen Methoden zu studieren, führte ich jetzt den Versuch in einer anderen Modifikation aus, und zwar befolgte ich die von Woy (Inaug Dissert. Breslau, 1889, 10.) gegebene Vorschrift.

Man löse das Terpen in einem starken Rundkolben in ca. achtfacher Menge Äther, kühle gut, setze Brom tropfenweise bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung hinzu und lasse den Äther sofort bei einem Druck von 10—15 mm abdunsten.

Ich erhielt nach dieser Vorschrift in sehr kurzer Zeit bei guter Ausbeute ein rein weifses Präparat, welches auch von grofser Reinheit zu sein schien. Nach zweimaligem Umkrystallisieren bestimmte ich den Schmelzpunkt. Derselbe lag zwischen 116—117° Diese Thatsache überraschte mich einigermafsen, da von den bisher bekannten Terpenen nur das Tetrabromid des Terpinolens, welches bisher in ätherischen Oelen noch nicht gefunden wurde, diesen Schmelzpunkt besitzt.

Obwohl es nicht unmöglich, vielleicht nicht einmal unwahrscheinlich ist, dafs auch das Terpinolen in natürlich vorkommenden Pflanzenprodukten gefunden wird, fing ich doch an Zweifel in die Reinheit meines Präparates zu setzen. Ich unterzog dasselbe einer nochmaligen Krystallisation und bestimmte den Schmelzpunkt. Derselbe war nicht konstant geblieben, er lag jetzt bei 119°. Jedesmaliges Umkrystallisieren verschob den Schmelzpunkt ein wenig nach oben hin, bis nach achtmaligem Umkrystallisieren eine weitere Verschiebung nicht mehr eintrat.

Die erhaltenen Krystalle hatten jetzt einen konstanten Schmelzpunkt von 124°. Dafs auch hier ein Tetrabromid von der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ vorliegt, wird durch die folgende Analyse bewiesen.

0,1310 g Substanz gaben 0,1252 CO_2 und 0,0456 H_2O
0,1635 „ „ „ 0,2691 Br Ag = 0,229 Br.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}Br_4$	Gefunden:
C. 26,32	26,06
H. 3,52	3,86
Br. 70,17	70,15

Das merkwürdige Variieren des Schmelzpunktes findet seine Erklärung in der angewendeten Darstellungsmethode. Während ich bei Bromierungsversuchen dieses Terpens, sowohl in eisessigsaurer Lösung, wie auch in Äther-Alkohol neben dem festen Tetrabromid auch flüssige Bromierungsprodukte erhielt, konnten solche beim Arbeiten nach Woy's Verfahren nicht beobachtet werden. Hier wird durch das schnelle Abdunsten des Äthers eine so grofse Temperaturerniedrigung erzeugt, dafs sowohl das Tetrabromid, als auch die flüssigen Bromprodukte fast augenblicklich erstarren, sobald die Menge des Lösungsmittels unzureichend geworden ist. Man erhält ein rein weifses, durchaus gleichmäfsiges Krystallmagma, in welchem das flüssige Bromid einmal erstarrt und von den Krystallen des Tetrabromids eingeschlossen, wenig Neigung zeigt, sich wieder zu verflüssigen.

Beim Reinigen dieses Krystallbreies geht natürlich auch das flüssige Bromid in Lösung und es bedarf dann eines oftmaligen Krystallisierens, bevor man ein Präparat von konstantem Schmelzpunkt erhält.

Nitrosochlorid des Terpens.

Nach Wallach's Vorschrift*) wurde eine Mischung aus je 25 g Terpen, Eisessig und Äthylnitrit gut abgekühlt und allmälig 8 ccm rauchender Salzsäure eingetragen,

Schon nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen, aus Chloroform umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 100—101 °.

*) Annal. d. Chem. 253. 251.

Die mit chromsaurem Blei unter Vorlegung einer Kupferspirale ausgeführte Verbrennung ergab:

0,2389 g Substanz gaben 0,5208 g CO_2 und 0,1752 H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{16}NOCl$		Gefunden:
C	59,54	59,43
H	7,96	8,15

Aus dem bei 176—180° siedenden Torpen des Kuro-moji-Oeles hatte ich erhalten:

Das Dichlorhydrat $C_{10}H_{16} . 2\,HCl$ Schmelzp. 50°.
Das Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ „ 124°.
Das Nitrosochlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ „ 100—101°

Diese Ergebnisse identifizieren das Terpen mit Sicherheit mit dem von Wallach näher charakterisierten Dipenten.

Es könnte hier der Einwand erhoben werden, dafs Dipenten in dem Rohöl ursprünglich gar nicht vorhanden war, dafs dasselbe vielmehr erst durch Behandeln des die Fraktion verunreinigenden Terpineols mit Natrium entstanden sei. Diese Ansicht hat ihre Berechtigung: ich überzeugte mich selbst, dafs bei der Einwirkung von Natrium auf Terpineol auch Dipenten entsteht.

Wie aus der vorhin mitgeteilten Elementaranalyse C 87,03 Proz., H 11,69 Proz. aber hervorgeht, war die Verunreinigung mit Terpineol nach dem Übertreiben mit Wasserdämpfen nur noch gering.

Dementsprechend müfste auch der Gehalt an Dipenten ein nur geringer sein, da dasselbe aber den Hauptbestandteil dieser Fraktion ausmachte, so ist damit auch der Beweis erbracht, dafs Dipenten von vornherein in dem Rohöle vorhanden ist.

Fraktion II und III.

Diese Fraktionen sind als Zwischenfraktionen zu betrachten. Sie enthalten keine besonderen Bestandteile des Öles, sondern sind Gemenge der erstbeschriebenen Terpene mit dem höher siedenden sauerstoffhaltigen Anteile. Dafür spricht sowohl die geringe Quantität, in der diese Fraktion erhalten wurde, als auch das schon oben mitgeteilte Ergebnis der Elementaranalyse. Um dafür noch einen Beweis auch in anderer Richtung zu erbringen, stellte ich die Brom-Derivate dar. Ich erhielt beide Male Dipententetrabromid vom Schmelzpunkt 124°.

Fraktion IV.

Diese Fraktion enthält Terpineol.

Dieser Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ erhielt seinen Namen von Wallach,[1]) der ihn durch Einwirkung von konz. Phosphorsäure aus Terpinhydrat isolierte.

Seitdem ist Terpineol auch in verschiedenen ätherischen Oelen gefunden worden, so im Cardamomen-Oel[2]) und im Kefso-Oel (von *Valeriana officinalis varietas angustifolia.*[3])

So lange die Untersuchungen von Wallach fehlten, war die Charakterisierung der in den ätherischen Oelen so zahlreich vertretenen Verbindungen der Formel $C_{10}H_{18}O$ eine sehr mangelhafte. Es figuriert auch jetzt noch der Körper $C_{10}H_{18}O$ in der Litteratur unter den verschiedensten Namen und doch läfst es sich hoffen, dafs bei der emsigen Thätigkeit, die nunmehr von verschiedenen Seiten auf diesem Gebiete entfaltet wird, es in nicht zu langer Zeit gelingt, auch hier, ähnlich wie bei den Terpenen, eine durchgreifende Klassifizierung aufzustellen.

So ist bereits eine ganze Reihe von Körpern $C_{10}H_{18}O$ mit dem Cineol indentifiziert worden, und ähnlich wird es sich auch mit dem Terpineol verhalten.

Namentlich wird man dieses in den zwischen 200—220° siedenden Antheilen der ätherischen Oele zu suchen haben.

Wallach giebt den Siedepunkt des reinen Terpineols bei 215—218° an. Im Cardamomen-Oel wurde es aus den zwischen 205—220°, im Kefso-Oel aus den zwischen 200—220° übergehenden Anteilen erhalten; ich erhielt diese Verbindung aus den zwischen 212—220° siedenden Anteilen des Kuromoji-Oeles.

Die zwischen 212—220° übergehende Fraktion besitzt einen angenehmen, hyazinthenähnlichen Geruch und zeichnet sich von den vorhergehenden Fraktionen auch äufserlich schon durch ihre dickflüssige Beschaffenheit aus. Dem entspricht auch das spezifische Gewicht, dasselbe beträgt bei 18° 0,9401. Die optische Aktivität ist sehr gering: Der Drehungswinkel ist für eine Säulenlänge von 100mm = —2,4°, was für eine geringe Verunreinigung durch das

[1]) Annal. d. Chem. 230, 267.
[2]) Weber, Annal. d. Chem. 238. 100.
[3]) J. Bertram u. E. Gildemeister, Archiv der Pharm. 228, 9. 4. 85.

bei 224° siedende, gleichfalls in dem Oele vorkommende Carvol spricht. Die durch die Elementaranalyse erhaltenen Zahlen stimmen gut mit der prozentischen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{18}O$ überein.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{10}H_{18}O$	I	II
C	77,90	77,83	77,48
H	11,71	11,42	11,81

Einwirkung von Chlorwasserstoff.

Der Versuch wurde ganz ebenso, wie ich es bei den Terpenen beschrieben habe, ausgeführt. Ich erhielt eine mit dem Dipentendichlorhydrat identische krystallisierende Verbindung, was sowohl durch Bestimmung des Schmelzpunktes, der bei 50—51° lag, als auch durch die Analyse hewiesen wurde.

0,1773 g Subst. gaben 0,2430 AgCl = 0,0601 Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$	
Cl 33,94	33,89

Einwirkung von Brom.

Auch bei der Bromierung des Terpineols erhält man eine mit dem Dipententetrabromid identische Verbindung. Ich setzte das Brom dem in Eisessig gelösten Terpineol zu und verfuhr im Übrigen wie bei der Bromierung des Limonens. Ich erhielt Krystalle, die bei 123° schmolzen. Eine Brombestimmung führt zu der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$.

0,2160 g Subst. gaben 0,3523 AgBr

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16}Br_4$	
Br 70,17 %	69,42 %

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Mit gröfster Leichtigkeit verbindet sich das Terpineol mit Jodwasserstoffsäure zu einem dem Chlorid analog znsammengesetzten Jodid.

Zur Darstellung wurden 15 g Terpineol mit 60 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure anhaltend geschüttelt. Es sammelte sich an der Oberfläche ein dickes, schmieriges Oel an, welches bei weiterem Schütteln zu Boden sank. Die am Boden sitzende Masse war nach

Verlauf eines Tages fest und krystallinisch geworden. Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wurde abgegossen, der zähe Krystallbrei mit kaltem Wasser gewaschen und schliefslich auf Thonplatten schnell abgetrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt ich sehr schöne, farblose Krystalle, die wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit sofort analysiert werden mufsten. Der Schmelzpunkt lag bei 75—76°.

0,2136 g Subst. gaben 0,2565 AgJ = 0,1384 J

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{16} . 2HJ$	
J 64,79	64,74

Einwirkung von Carbanil.

Eine schön krystallisierende Verbindung giebt das Terpineol ferner bei der Einwirkung von Carbanil, indem das in schönen, langen Nadeln krystallisierende Phenyl-Terpenyl-Urethan gebildet wird. $CO \begin{cases} NH . C_6H_5 \\ OC_{10}H_{17} \end{cases}$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden gleiche Gewichtsmengen Terpineol und Carbanil (welches frisch bereitet wurde) zusammengebracht und die Mischung sich selbst überlassen. Schon nach kurzer Zeit war die ganze Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 235°, es war also nicht das gewünschte Urethan entstanden, sondern Carbanilid gebildet worden, dessen Schmelzpunkt bei 235° liegt. Das Gelingen der Reaktion erfordert eine grofse Reinheit des Terpineols, namentlich mufs dasselbe gut getrocknet sein. Das Terpineol wurde daher der wiederholten Destillation unterworfen und sorgfältig getrocknet. Wurde nun das Terpineol mit dem Carbanil zusammengebracht, so blieb die Mischung längere Zeit unverändert, bis nach einigen Tagen die Bildung von Krystallen erfolgte. Dieselben wurden durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Äther gereinigt, der Schmelzpunkt lag bei 109,5°. Bei der Verbrennung wurden folgende Werte erhalten:

0,1602 g Subst. gaben 0,4380 CO_2 und 0,1318 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{23}O_2N$	
C 74,70	74,53
H 8,44	9,12.

Durch diese zuerst von Wallach[1]) angegebenen Versuche glaube

[1]) Annal. d. Chem. 230. 265.

ich den im Kuromoji-Oel vorkommenden Körper $C_{10}H_{18}O$ genügend als Terpineol gekennzeichnet zu haben.

Bildung von Terpinhydrat.

Beim Stehen mit sehr verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird das Terpineol unter Wasseraufnahme in Terpinhydrat verwandelt.

Mir gelang es bei diesem Versuche nur einmal einige Krystalle zu erhalten, deren Schmelzpunkt bei 97° lag. Zur Ausführung einer Analyse war nicht genug Substanz vorhanden. Spätere, scheinbar unter denselben Verhältnissen ausgeführte Versuche führten zu keinem Resultate.

Fraktion V.

Der höchstsiedende Antheil des Kuromoji-Oeles zeigte wieder eine geringe Zunahme des Kohlenstoffgehaltes. Die Zahlen der Analyse stimmen gut auf Carvol $C_{10}H_{14}O$.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{10}H_{14}O$	I	II
C	79,98	79,72	79,85
H	9,35	9.10	9,11

Dieser zwischen 220—230° übergehende Anteil stellt ein klares dickflüssiges Liquidum vom spez. Gewicht 0,9503 dar. Die Flüssigkeit war anfangs farblos, färbte sich aber nach einiger Zeit gelb. Eine weingeistige Lösung gab mit Eisenchlorid schwache Phenolreaktion. Die Fraktion ist optisch aktiv. Der Drehungswinkel beträgt für eine 100 mm lange Röhre —5,8°. Der Geruch erinnert deutlich und stark an das im Kümmelöl vorkommende Carvol.

Wenn man auch annehmen mufste, dafs diese Fraktion wegen des naheliegenden Siedepunktes des Terpineols noch stark mit diesem Körper verunreinigt sei, was durch die Analyse wegen der nahezu gleichen prozentischen Zusammensetzung nicht zum Ausdruck kommen konnte, so war eine weitere Trennung wegen der leicht zu erhaltenden Schwefelwasserstoffverbindung des Carvols doch nicht schwer zu erreichen.

Zur Reindarstellung des Carvols wurde die ganze Fraktion V mit dem halben Volumen absoluten Alkohols versetzt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und ein zehntel Volumen konz. Ammoniaks zu-

gesetzt. Schon nach kurzer Zeit schieden sich prächtige, bis 2 cm lange Krystallnadeln aus und nach Verlauf von zwei Stunden war die Ausscheidung so weit vor sich gegangen, dafs die ganze Masse erstarrte. Die Krystallnadeln wurden von der noch anhaftenden Flüssigkeit durch Absaugen befreit und aus Chloroform umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 214°.

Eine Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius ergab folgendes Resultat:

0,5623 g Substanz gaben 0,3930 $BaSO_4$ = 0,0539 S

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10}H_{14}O)_2 \cdot H_2S$	
S 9,60 Proz.	9,58 Proz.

Schon durch diese Daten ist die Existenz des Carvols im Kuromoji-Oel nachgewiesen.

Die Krystalle des Schwefelwasserstoffcarvols wurden nun durch längere Zeit ohne Anwendung von Wärme der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge unterworfen. Dabei geht eine Umsetzung vor sich, indem das Schwefelwasserstoffcarvol zerlegt wird, es entsteht Schwefelnatrium und Carvol wird rekonstruiert.

Das Gemisch wurde in Wasser eingegossen und das sich allmählig an der Oberfläche abscheidende Carvol abgehoben. Dasselbe wurde weiter durch Übertreiben mit Wasserdampf und sorgfältiges Trocknen gereinigt.

Das so gewonnene Carvol bildet eine klare, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,9541. Der Geruch ist angenehm kümmelartig. Der Siedepunkt liegt zwischen 225—227°.

Das aus dem Kuromoji-Oel dargestellte Carvol dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, abweichend von dem Carvol des Kümmelöles.

Das Vorkommen des Carvols in der Natur ist kein häufiges. Bisher ist es gefunden worden in den ätherischen Ölen von *Carum carvi* (rechtsdrehend), *Mentha crispa* und *Mentha viridis* (linksdrehend), *Anethum graveolens* (linksdrehend).

Bemerkenswert ist auch das Vorkommen des Carvols in Pflanzenfamilien, die systematisch einander fernstehen. Während man sonst häufig eine chemische Verbindung bei Gliedern derselben, oder verwandten Familien wiederkehren sieht, treffen wir das Carvol bei den Um-

belliferen, Labiaten und Laurineen an, Familien, die in gar keiner systematischen Verwandtschaft zu einander stehen.

Um zu untersuchen, ob zwischen Rechts- und Links-Carvol ähnliche Beziehungen bestehen, wie bei der Rechts- und Links-Weinsäure wurden die beiden Schwefelwasserstoff-Carvole dargestellt und in molekularen Mengen mit einander gemischt. Wird aus dieser Mischung das Carvol, wie oben beschrieben, wieder gewonnen, so erhält man in der That eine optisch inaktive Verbindung, welche sich in nichts von den beiden anderen Carvolen unterscheidet, aufser in dem optischen Drehungsvermögen. Es wäre hier von hohem Interesse gewesen, die Formen der verschiedenen Schwefelwasserstoffcarvolkrystalle miteinander zu vergleichen; leider war es mir jedoch nicht möglich, dieselben bis zu einer Gröfse zu züchten, welche krystallographische Messungen gestattet hätte. Als bestes Lösungsmittel erwies sich eine Mischung von Chloroform und Alkohol, ich erhielt aus derselben Krystallnadeln bis zu zwei Zentimetern Länge, jedoch war die Breite derselben zu zart, um Messungen zuzulassen.

Der Destillationsrückstand.

Der Rückstand bei den einzelnen Destillationen war sehr gering. Wird die Destillation über freiem Feuer bei gewöhnlichem Druck vorgenommen, so treten beim Erhitzen über 230° in dem Siedekolben weifse Dämpfe auf, während die Masse sich schnell bräunt und dickflüssig wird. Weit vorteilhafter gestaltet sich die Destillation unter Minderdruck; hier bleiben nur sehr geringe Anteile in dem Kolben zurück, auch ist die Flüssigkeit dann nur tief gelb gefärbt, nicht braun. Die bei den verschiedenen Destillationen erhaltenen Rückstände wurden vereinigt und gemeinschaftlich untersucht. Eine Verbrennung ergab die Zusammensetzung des Carvols.

0.1355 g Subctanz gaben 0,3960 CO_2 und 0,1110 H_2O.

	Berechnet für: $C_{10}H_{14}O$	Gefunden:
C	79,98	79,70
H	9,35	9,09

Auch im übrigen zeigte die Flüssigkeit alle Eigenschaften des Carvols. Nur auf Zusatz von Eisenchlorid trat die rötlich-violette Farbe intensiver auf. Hier ist durch das Überhitzen des Carvols dieselbe Veränderung hervorgerufen, wie man sie schon früher bei

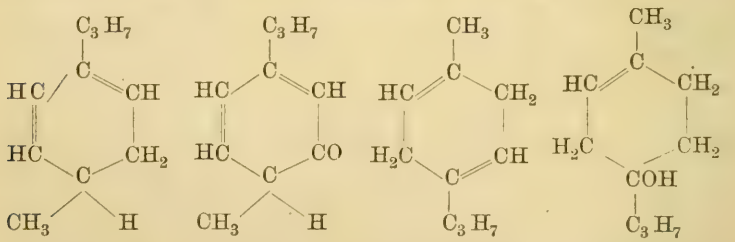
längerem Aufbewahren dieser Verbindung beobachtet hat, denn während frisches Carvol mit Eisenchlorid nur sehr schwache Reaktionen giebt, färbt sich gelb gewordenes Carvol unter denselben Bedingungen sofort schmutzig rot-violett.

Durch vorstehende Untersuchung sind als Bestandteile des Kuromoji-Öles festgestellt:

1) Rechts Limonen,
2) Dipenten,
3) Terpineol,
4) Carvol.

Vergleichen wir diese vier Körper untereinander mit Rücksicht auf ihre Struktur und die molekularen Umlagerungen, deren dieselben fähig sind, so gelangen wir zu interessanten Resultaten, die ein erneuter Beweis für die einheitliche Schaffenskraft der Pflanze sind.

Nach den heute geltenden Ansichten der chemischen Wissenschaft dürfen folgende Strukturformeln als richtig anerkannt werden:



Schon diese Formeln zeigen, dafs die vier Körper in naher Beziehung zueinander stehen. Thatsächlich kennen wir auch in dieser Reihe mannigfache Übergänge und molekulare Umlagerungen. So ist durch H. Goldschmidt*) das Limonen in Carvol übergeführt worden, indem Limonennitrosochlorid beim Kochen mit Weingeist glatt Carvoxim ($C_{10}H_{14}NOH$) giebt. Carvoxim spaltet beim Kochen

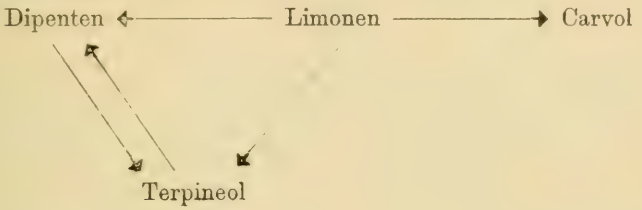
*) Berichte d. chem. Ges. 18, 173, 3.

mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab und liefert Carvol.

$$C_{10}H_{16}NOCl = HCl + C_{10}H_{14}NOH$$
$$C_{10}H_{14}NOH + H_2O = C_{10}H_{14}O + NH_3O$$

Andererseits geht aber Limonen auch durch bloßes Erhitzen auf 250—270° in Dipenten über. Limonen als auch Dipenten liefern bei längerem Stehen mit sehr verdünnten Säuren Terpinhydrat, welches durch conc. Phosphorsäure in Terpineol verwandelt wird, welches wieder unter Wasserabspaltung leicht in Dipenten übergeht.

Diese Übergänge lassen sich am besten durch folgendes Schema darstellen:



Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

42. Über Berberisalkaloïde

(VII. Mitteilung)

von Ernst Schmidt.

Bei dem Studium des Berberins und Hydroberberins, welches mich im Verein mit meinen Schülern seit längerer Zeit beschäftigt, habe ich unter anderem auch das Verhalten dieser Basen gegen Brom in den Bereich der Untersuchung gezogen, um hierdurch einen Einblick in die Reaktion zu gewinnen, welche sich bei dem Übergange von Berberin in Hydroberberin:

$C_{20}H_{17}NO_4$	$C_{20}H_{21}NO_4$
Berberin	Hydroberberin

unter dem Einflusse von Wasserstoff im *statu nascendi* vollzieht. Da frühere Versuche[1]) gelehrt hatten, daß das Berberin zu dem Hydroberberin weder in dem Verhältnisse eines Chinons zu einem

[1]) Dieses Archiv 1890, 600.

Hydrochinon, noch in dem des Chinolins zu dem Tetrahydrochinolin:

C_9H_7N	$C_9H_{10}.NH$
Chinolin	Tetrahydrochinolin

steht, schien es a priori nicht ausgeschlossen zu sein, dafs die vier Atome Wasserstoff, welche das Berberin bei dem Übergange in Hydroberberin addiert, möglicherweise zur Aufhebung von zwei doppelten Bindungen Verwendung fänden. War diese Vermutung richtig, so stand zu erwarten, dafs sich durch Einwirkung von Brom eine analoge Reaktion vollziehen würde.

Obschon die bezüglichen Versuche, welche H. Schreiber[1]) und R. Gaze[2]) seiner Zeit auf meine Veranlassung ausführten, unzweifelhaft darthaten, dafs bei der Einwirkung von Brom auf Berberin von einer Lösung doppelter Bindungen nicht die Rede sein kann, so schien es mir doch wünschenswert zu sein, diese Reaktion wiederholen zu lassen, um hierdurch einesteils einige kleine Differenzen, welche in den Beobachtungen von Schreiber und von Gaze obwalten, aufzuklären, anderenteils um die aus dem Hydroberberin gewonnenen Bromabkömmlinge etwas näher zu studieren. Bei den nachstehenden Versuchen, welche Herr C. Link zu diesem Zwecke auf meine Veranlassung ausführte, hat sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Gaze (l. c.) herausgestellt, dafs bei der Einwirkung von Brom im Überschufs auf wässerige Berberinsulfatlösung ein bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid: $C_{20}H_{17}NO_4 . Br_4 . HBr$ gebildet wird, welches sowohl beim Behandeln mit kaltem Alkohol, als auch beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° C zwei Atome Brom abgiebt und infolgedessen in bromwasserstoffsaures Berberindibromid: $C_{20}H_{17}NO_4 . Br_2 . HBr$ übergeht. Beim Kochen mit Alkohol werden beide Bromadditionsprodukte des Berberins in bromwasserstoffsaures Berberin: $C_{20}H_{17}NO_4 . HBr + 2H_2O$ verwandelt.

Wirkt Brom auf eine wässerige Lösung von Hydroberberinsulfat oder auf eine Lösung von Hydroberberin in Chloroform ein, so resultiert in beiden Fällen bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid: $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_4 . HBr$, welches bei 100° C. in bromwasserstoffsaures Hydroberberindibromid: $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2 . HBr$ übergeht; beim Kochen mit Alkohol werden

[1]) Inauguraldissertation Marburg 1888.
[2]) Dieses Archiv 1890, 619.

dagegen beide Bromadditionsprodukte in Hydroberberindibromid: $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2 + 3H_2O$, verwandelt.

Durch Wasserstoff im *statu nascendi* werden dem Hydroberberindibromid beide Bromatome entzogen und wird infolgedessen Hydroberberin regenerirt. Alkoholische Kalilauge eliminiert dagegen nur ein Bromatom, mit dem jedoch gleichzeitig eine der beiden Methylgruppen, welche in dem Hydroberberin als Methoxyle: $O . CH_3$, vorhanden sind, zum Austritt gelangt. Die hierdurch gebildete Verbindung $C_{18}H_{15}BrNO_3 . O CH_3$, welche noch einer weiteren Untersuchung unterzogen werden soll, vereinigt sich mit Silbernitrat zu einem gut krystallisierenden Additionsprodukte:

$$C_{18}H_{15}BrNO_3 . O . CH_3 + AgNO_3.$$

Im Anschlufs an letztere Versuche habe ich auch die von dem Hydroberberin sich ableitenden quaternären Ammoniumbasen, und zwar speziell das Hydroberberinäthylhydroxyd, einer weiteren Untersuchung durch Herrn Link unterziehen lassen.

Schon Schreiber und später besonders Gaze (l. c.) hatten die Beobachtung gemacht, dafs die leicht zersetzbaren Ammoniumbasen des Hydroberberins durch längeres Erhitzen auf 100° C. in sehr beständige Verbindungen übergeführt werden können. Es lag nahe, diese von Gaze an dem Hydroberberinmethylhydroxyd und -äthylhydroxyd studierten Umwandlungen dahin zu interpretieren, dafs bei denselben die Ammoniumbase, unter Wasserabspaltung, in alkyliertes Hydroberberin übergeht, z. B.:

$$\underset{\text{Hydroberberinmethylhydroxyd}}{C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . OH} = \underset{\text{Methylhydroberberin.}}{C_{20}H_{20}(CH_3)NO_4} + H_2O$$

Diese Annahme schien umsomehr berechtigt zu sein, als die Gewichtsabnahme, welche diese Ammoniumbasen bei dem Übergange in jene neuen, beständigen Verbindungen erlitten, hiermit im vollen Einklang stand. Die Verbindungen $C_{20}H_{21}NO_4 . CH_3 . OH + 4H_2O$ und $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . OH + 4H_2O$ verloren bei 100° C., in Übereinstimmung mit dieser Annahme, nicht 4, sondern je 5 Mol. H_2O. Es schien sich somit auch bei den Ammoniumbasen des Hydroberberins ein Prozefs zu vollziehen, wie sich derselbe auf der Basis der A. W. Hofmannschen Reaktion der erschöpfenden Methylierung bei dem Morphin, Cocaïn, Narkotin, Hydrastin etc. realisieren läfst.

Bei dem näheren Studium dieser alkylierten Hydroberberine stellte sich jedoch die bemerkenswerte Thatsache heraus, dafs die-

selben nicht, wie zu erwarten war, den Charakter tertiärer, sondern quaternärer Basen trugen. Als Herr Gaze daher auf das vermeintliche Äthylhydroberberin von neuem Jodäthyl einwirken liefs, resultierte nicht das erwartete Äthylhydroberberinäthyljodid:

$$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . C_2H_5J,$$

sondern eine Verbindung der Formel $C_{17}H_{21}NO_4 . C_2H_5J$. Letzteres Jodid zeigte mit dem Hydroberberinäthyljodid, welches durch direkte Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin resultiert, eine solche Ähnlichkeit, dafs Gaze glaubte, beide Verbindungen als identisch ansprechen zu sollen. Bei der weiteren Untersuchung derselben hat sich jedoch herausgestellt, dafs hier nicht identische, sondern nur isomere, einander sehr ähnliche Körper vorliegen.

Dieses Verhalten des Hydroberberinäthylhydroxyds war im Vergleich mit dem anderer Alkaloïdammoniumbasen ein so auffallendes, dafs ich Herrn Link veranlafste, dasselbe noch einer weiteren Untersuchung zu unterziehen.

In Übereinstimmung mit den Versuchen von Gaze verlor auch das von Link dargestellte Hydroberberinäthylhydroxyd:

$$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . OH + 4H_2O$$

bei 100° C. 5 Mol. H_2O. Die hierdurch gebildete Base

$$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4,$$

welche lediglich zur Unterscheidung von der ursprünglichen Äthylammoniumbase des Hydroberberins vorläufig als „Äthylhydroberberin“ bezeichnet sein mag, enthält je nach den Bedingungen, die bei der Umkrystallisation eingehalten werden, 3 oder 4 Mol. H_2O. Während jedoch Gaze von diesen 4 Mol. H_2O durch Trocknen bei 100° C. nur 2 Mol. auszutreiben vermochte, gelang es Link durch längeres Trocknen bei derselben Temperatur aus beiden Verbindungen eine Base von der Formel

$$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + H_2O \text{ oder } C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . OH$$

zu erhalten. Letztere unterschied sich von dem eigentlichen Hydroberberinäthylhydroxyd sehr wesentlich dadurch, dafs sie weder alkalische Reaktion besafs, noch bei der Aufbewahrung an der Luft Kohlensäure anzog. Während ferner die Äthylammoniumbase bei 100° schliefslich in die Verbindung $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4$ überging, zeigte diese neue Base unter den gleichen Versuchsbedingungen konstant nur die obige Zusammensetzung.

Nach diesem Verhalten war zu erwarten, daſs das „Äthylhydroberberin“ den Charakter einer tertiären Base besitzen würde. Sonderbarerweise ist dies jedoch nicht der Fall. Durch Einwirkung von Jodäthyl resultierte vielmehr, wie bereits von Gaze beobachtet wurde, eine Verbindung von der Formel $C_{21}H_{21}NO_4 . C_2H_5J$, aus welcher das Jodatom durch Kalilauge nicht eliminiert werden konnte, welche somit die Eigenschaften eines quaternären Alkylammoniumjodids zeigte.

Letzteres Jodid ist jedoch nicht identisch, sondern nur isomer mit dem Hydroberberinäthyljodid, welches durch direkte Einwirkung von Äthyljodid auf Hydroberberin gebildet wird. Auch die sonstigen salzartigen Verbindungen des „Äthylhydroberberins“ zeigen in ihren physikalischen und in ihren chemischen Eigenschaften gröfsere oder geringere Verschiedenheiten von den entsprechenden Abkömmlingen des Hydroberberinäthylhydroxyds.

Das Hydroberberinäthylhydroxyd zeigt somit ein Verhalten wie dasselbe, wenigstens soweit meine Kenntnis reicht, bisher bei keiner Alkaloïdammoniumbase beobachtet ist. Ob die Verbindung $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4$, welche durch Erhitzen des Hydroberberinäthylhydroxyds auf 100° C. gebildet wird, vor dem Umkrystallisieren ein anderes Verhalten zeigt, als nach demselben, werden die weiteren Versuche lehren, deren Ausführung ich mir zur Aufklärung dieser eigentümlichen Erscheinungen vorbehalte. Hierbei werde ich nicht verfehlen, auch zu konstatieren, ob jene beiden isomeren Hydroberberinäthyljodide etwa in Beziehung stehen zu den beiden Modifikationen des Berberins, deren Auftreten ich bereits früher zu beobachten Gelegenheit hatte.[1])

Ueber Berberin und Hydroberberin

von Dr. Carl Link.

Bei der Untersuchung der im Nachstehenden beschriebenen Berberinabkömmlinge ging ich direkt von dem käuflichen Berberinsulfat aus, während ich das zu den weiteren Versuchen erforderliche Hydroberberin erst nach dem von Hlasiwetz und von Gilm[2]) angegebenen Verfahren aus Berberinsulfat darstellte.

[1]) Dieses Archiv 1890, 598.
[2]) Annal. d. Chem. Suppl. 2, 191.

Hydroberberin.

Das Hydroberberin wurde, wie vorhin erwähnt, nach dem von Hlasiwetz und von Gilm angegebenen Verfahren dargestellt, und zwar in der Weise, dafs je 30g Berberinsulfat in einem Kolben in 800 ccm Wasser suspendiert wurden und das Gemisch nach Zusatz von 80 ccm Eisessig, 60 ccm konzentrierter Schwefelsäure und einer genügenden Menge gekörnten Zinks so lange der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt wurde, bis die ganze Flüssigkeit klar und weingelb geworden war. Bei der Darstellung des Hydroberberins ist es erforderlich, dafs eine beständige, gleichmäfsig starke Wasserstoffentwicklung zur Bewirkung der Hydrierung des Berberinsulfats stattfindet. Die vereinigten, filtrierten Lösungen des Hydroberberinsulfats wurden, um die Abscheidung der Rohbase und das Gelöstbleiben der Zinksalze zu erzielen, mit starkem Ammoniak im Überschufs, unter stetem Umrühren versetzt, worauf sich das Rohhydroberberin in bräunlichen, dicken Flocken niederschlug. Dieser Niederschlag wurde nach 24stündigem Absetzen auf einem Saugfilter gesammelt, mit verdünntem Ammoniak nachgewaschen und bei einer 100°C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen und Zerreiben bildete das Rohhydroberberin ein graubraunes Pulver, welches zur weiteren Reinigung in mäfsig warmem Chloroform gelöst wurde. Nach Filtration der so erhaltenen, nicht zu konzentrierten Lösung überschichtete ich dieselbe vorsichtig mit Alkohol, wodurch sich das Hydroberberin in gut ausgebildeten, oktaëdrischen Krystallen schon nach kurzem Stehen ausschied.

Diese Krystalle besafsen jedoch noch eine braune, bezw. gelbbraune Farbe, und zeigten im auffallenden Lichte eine grünliche Fluorescenz. Durch wiederholtes Auflösen in Chloroform, Filtrieren der Lösung und Überschichten mit Alkohol, bezw. durch Umkrystallisieren aus Alkohol, woraus sich das Hydroberberin in büschelförmig gruppierten, kleinen Nadeln ausscheidet, kann man die Base in fast farblosen Krystallen erhalten.

Da ich gröfsere Mengen von Hydroberberin darstellte, versuchte ich ein Umkrystallisieren der Rohbase aus Benzol, was sich sehr gut bewährte, da die Verunreinigungen nicht mit in Lösung gingen. Bereits nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol er-

hielt ich die Base in gelblich-weifsen, kleinen Prismen, die mir zu den weiteren Versuchen dienten.

Die Elementaranalyse der so erhaltenen Krystalle ergab die erwartete Zusammensetzung und bestätigte die Reinheit des Präparats.

I. 0,2536 g gaben 0,6589 CO_2 und 0,1462 H_2O
II. 0,2672 „ „ 0,6912 „ „ 0,1521 „

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{20}H_{21}NO_4$	I	II
C	70,79 Proz.	70,91 Proz.	70,54 Proz.
H	6,19 „	6,42 „	6,32 „

Die Stickstoffbesimmung des Hydroberberins wurde nach der Methode von Will-Varrentrapp ausgeführt.

Das aus 0,3026 g Hydroberberin gebildete Ammoniak verbrauchte 8,96 ccm $^1/_{10}$ Normal HCl zur Neutralisation, entsprechend 0,012544 N oder 4,14 Proz. N, was der Berechnung genau entspricht.

Der Schmelzpunkt des Hydroberberins wurde in zwei Fällen bei 167° C gefunden, was mit früheren Untersuchungen im Einklang steht.

Einwirkung von Brom auf Berberin.

Sowohl Schreiber, wie Gaze haben die Einwirkung von Brom auf Berberin in saurer Lösung in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen. Schreiber erhielt ein gelbliches, amorphes Präcipitat welches er nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol und Trocknen bei 100° C auf Grund seiner Analysen als bromwasserstoffsaures Berberindibromid charakterisierte. — Gaze erhielt ein amorphes Perbromid, das beim Behandeln mit kaltem Alkohol zwei Atome Brom abspaltete und ebenfalls in bromwasserstoffsaures Berberindibromid überging. Beim Trocknen des lufttrockenen Perbromids bei 100° C bis zum konstanten Gewicht erhielt jedoch Gaze bei 2 Proben verschiedener Provenienz zwar denselben Gewichtsverlust, aber die von den Restproducten ausgeführten Brombestimmungen gaben stark abweichende Resultate.

Beim Erwärmen des bromwasserstoffsauren Berberindibromids mit Alkohohl hatten beide Herrn die Beobachtung gemacht, dafs zwei Atome Brom sich abspalteten und die Verbindung in Folge dessen in bromwasserstoffsaures Berberin überging. Um nun die Differenzen in den Angaben der beiden Herren zu klären, bezüglich um zu entscheiden, ob die von denselben gewonnenen bromwasser-

stoffsauren Berberindibromide identisch sind oder nicht, wiederholte ich die angegebenen Versuche.

Zu diesem Zwecke löste ich nach Angabe von Schreiber 10 g Berberinsulfat in 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade, liefs die Lösung erkalten und setzte dann Bromwasser hinzu. Es entstand hierdurch zuerst ein gelber, amorpher Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Bromwasser vermehrte, dabei jedoch eine dunklere Farbe annahm und schliefslich, nachdem Bromwasser in starkem Überschusse hinzugefügt war, eine rotbraune Farbe zeigte. Dieser Niederschlag wurde nach 12 stündigem Stehen vermittelst der Saugpumpe von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, zwischen Fliefspapier vollkommen lufttrocken gemacht und in einem Exsiccator über Ätzkalk so lange liegen gelassen, bis der Bromgeruch verschwunden war.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt und gaben

0,3356 g 0,3967 Ag Br = 53,42 Proz. Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20} H_{17} NO_4 . Br_4 HBr$	Gaze	Link
Br 54,35 Proz.	53,05 Proz.	53,42 Proz.

In Erwägung der amorphen Beschaffenheit dieser Bromverbindung und unter Berücksichtigung der leichten Zersetzbarkeit derselben dürfte die Verbindung im Einklang mit den Angaben von Gaze als bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid anzusprechen sein.

Ein Teil dieser Verbindung wurde, um die Art der Bindung der Bromatome zu prüfen, mit kaltem Alkohol angerieben und längere Zeit stehen gelassen. Sie nahm hierdurch hellere Farbe an, während die Flüssigkeit sich rotbraun färbte. Nach Abgiefsen derselben wurde der Niederschlag nochmals mit Alkohol von gewöhnlicher Temperatur angerieben, einige Zeit stehen gelassen, dann auf einem Filter gesammelt und nun so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis letzterer nur noch schwach gelb gefärbt ablief.

Der Niederschlag stellte nach dem Trocknen zwischen Fliefspapier ein gelblich-braun gefärbtes Pulver dar; der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt.

0,2418 g gaben 0,2432 Ag Br = 42,63 Proz. Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20} H_{17} NO_4 . Br_2 . HBr.$	Gaze	Link
Br 41,66 Proz.	42,98 Proz.	42,63 Proz.

Durch die Behandlung des bromwasserstoffsauren Berberintetrabromids mit kaltem Alkohol werden somit demselben in der That, wie bereits Gaze konstatierte und Schreiber indirekt ermittelte, 2 Atome Brom entzogen, so dafs hierdurch bromwasserstoffsaures Berberindibromid gebildet wird.

Darnach scheinen in dem bromwasserstoffsauren Berberintetrabromid 2 Atome Brom bedeutend lockerer gebunden zu sein als die beiden anderen. — Da die Möglichkeit vorlag, dafs sich beim Erhitzen auf 100° C. ebenfalls 2 Atome Brom aus dem Perbromid abspalteten, so trocknete ich 0,8772 g des lufttrockenen, rotbraunen bromwasserstoffsauren Berberintetrabromids bei 100° C bis zum konstanten Gewicht; dieselben verloren 0,1875 g, entsprechend 21,37 Proz. Das Pulver nahm beim Trocknen eine etwas hellere Farbe an.

Der Bromgehalt wurde in dem Trockenrückstande nach Carius bestimmt:

0,2531 g gaben 0,2444 Ag Br = 41,58 Proz. Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20} H_{17} NO_4 Br_2$, HBr	
Br 41,66	41, 58 Proz.

Da ein bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid bei einer Abgabe von zwei Atomen Brom annähernd einen Verlust von 21, 37 Proz. erfordert, so ist daraus zu folgern, dafs das Perbromid sowohl beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° C, wie beim längeren Behandeln mit Alkohol von gewöhnlicher Temperatur 2 Atome Brom abgiebt und in bromwasserstoffsaures Berberindibromid übergeht. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene bromwasserstoffsaure Berberindibromid ist identisch, da beide Verbindungen beim Kochen mit Alkohol in bromwasserstoffsaures Berberin übergehen.

Gaze's abweichende Resultate bei der Untersuchung der auf 100° C. erhitzten Einwirkungsprodukte sind wahrscheinlich auf die verhältnifsmäfsig leichte Zersetzbarkeit der Bromadditionsprodukte bei höherer Temperatur zurückzuführen. — Beim Kochen des rotbraunen Perbromides mit Alkohol trat eine tiefer greifende Zersetzung ein, indem sich Brom abspaltete und zugleich die dunkelbraune Farbe des Alkohols in eine gelblich braune überging. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schieden sich aus der alkoholischen Lösung reichliche Mengen strahlig gruppierter Krystalle aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und schliefs-

lich aus Wasser in Gestalt von schön gelben, zarten Nadeln gewonnen wurden.

Diese Nadeln erwiesen sich als wasserhaltig, denn bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet verloren 0,2618 g 0,1218 g = 8,12 Proz. H_2O.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt;

0,1420 g gaben 0,0646 Ag Br = 19,31 Proz. Br.

Diese Zahlen stimmen, im Einklang mit den Beobachtungen von Gaze und von Schreiber, mit denen überein, welche das bromwasserstoffsaure Berberin verlangt.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20} H_{17} NO_4 . HBr + 2 H_2O$	
H_2O 7,87 Proz.	8,12 Proz.
Br 19,22 Proz.	19,31 Proz.

Aus den angeführten Versuchen und Analysen ergiebt sich Folgendes: Beim Behandeln einer wässerigen Berberinsulfatlösung in der Kälte mit Brom im Überschufs bildet sich ein bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid, welches sowohl beim Behandeln mit kaltem Alkohol, wie beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° C. bis zum konstanten Gewicht in bromwasserstoffsaures Berberindibromid übergeht, indem sich 2 Atome Brom abspalten. Das bromwasserstoffsaure Berberindibromid giebt dann beim Kochen mit Alkohol die beiden anderen Bromatome ab und geht in Folge dessen in bromwasserstoffsaures Berberin über. Aus der verhältnifsmäfsig leichten Abspaltbarkeit der 4 Bromatome geht hervorvor, dafs die 4 Bromatome nur addierend angetreten sind, vielleicht in der Art der Brombindung in den Perbromiden; jedoch müssen in dem fraglichen Perbromide 2 Bromatome bedeutend lockerer gebunden sein als die beiden anderen.

Einwirkung von Brom auf Hydroberberin.

Schreiber fand, dafs sich bei der Einwirkung von Brom auf Hydroberberin in saurer, wässeriger Lösung ein bromwasserstoffsaures Hydroberberindibromid bildet, welches sowohl beim Erhitzen auf 100° C., wie beim Kochen mit Alkohol in ein krystallisierbares, wasserhaltiges Hydroberberindibromid übergeht.

Gaze schlug einen anderen Weg der Bromierung ein, indem er Hydroberberin und Brom in Chloroform gelöst auf einander einwirken liefs. Er erhielt ein amorphes, wenig beständiges bromwasser-

stoffsaures Hydroberberintetrabromid; aus den Mutterlaugen gewann er gleichzeitig ein aus Chloroform krystallisierbares, beständiges Perbromid.

Um festzustellen, ob sich sowohl nach der Schreiber'schen, wie nach der Gaze'schen Methode identische Bromadditionsprodukte bildeten, bezw. wie sich dieselben beim Erhitzen auf 100° C. und beim Behandeln mit kochendem Alkohol verhalten, wiederholte ich die Darstellung derselben auf beide Art.

a. Zur Bereitung des Schreiber'schen Einwirkungsproduktes löste ich 10 g Hydroberberin in etwa 500 ccm Wasser, welches mit Schwefelsäure stark angesäuert war, auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten der weingelben Lösung fügte ich Bromwasser unter stetem Umrühren hinzu. Es entstand zuerst ein gelber Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Bromwasser vermehrte und schliefslich, nachdem Bromwasser in starkem Überschufs vorhanden war, eine dunkelbraune Farbe zeigte. Der Niederschlag wurde nach 12stündigem Stehen vermittelst der Saugpumpe von der überstehenden, braunen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe nur noch schwach gelb gefärbt ablief, zwischen Fliefspapier lufttrocken gemacht und dann über Ätzkalk in einem gut schliefsenden Exsiccator einige Zeit lang aufbewahrt. Er stellte nun ein amorphes, dunkelbraunes, schwach nach Brom riechendes Pulver dar. Nach Schreiber soll dasselbe eine gelbe Farbe besitzen und in Wasser und Alkohol leicht löslich sein; ich kann beides nicht bestätigen.

Beim Erhitzen auf 100° C. bis zum konstanten Gewicht verliert das Einwirkungsprodukt unter Farbenänderung in rotbraun an Gewicht, und zwar wurden hierbei abgegeben von:

I.	0,5952 g	0,1220 = 20,50	Proz.
II.	0,4316 g	0,0915 = 21,20	„
III.	0,3681 g	0,0772 = 20,97	„
IV.	2,3770 g	0,5146 = 21,64	„

Von dem bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Einwirkungsprodukte ergaben nach Carius:

I.	0,2058 g . . .	0,2011 Ag Br	= 41,37	Proz. Br.
II.	0,3174 g . . .	0,3061 „	= 41,32	„ „
III.	0,1566 g . . .	0,1526 „	= 41,56	„ „
IV.	0,2528 g . . .	0,2516 „	= 41,43	„ „

Das lufttrockne Einwirkungsprodukt hatte dagegen einen etwa 10 Proz. höheren Bromgehalt, indem nach Carius ergaben:

I. 0,3256 g . . . 0.4083 Ag Br = 53,72 Proz. Br.
II. 0,2496 g . . . 0,3286 „ = 54,46 „ „
III. 0,2958 g . . . 0,3768 „ = 54,09 „ „

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs sich beim Behandeln von Hydroberberin mit Brom im Überschuss bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid: $C_{20} H_{21} NO_4 . Br_4 . HBr$ bildet, denn ein solches verlangt 54.05 Proz. Brom, was mit den gefundenen Resultaten gut übereinstimmt. Beim Erhitzen auf 100° C. bis zum konstanten Gewicht verliert dieses Perbromid, analog dem Perbromid des Berberins, 2 Atome Brom, entsprechend einem Gewichtsverlust von 21.62 Proz., ein Verlust, der mit meinen Daten im Einklang steht. Das so getrocknete Einwirkungsprodukt, bromwasserstoffsaures Hydroberberindibromid: $C_{20} H_{21} NO_4 . Br_2 . HBr$ verlangt einen Bromgehalt von 41,36 Proz.; ich erhielt in 4 Fällen mit letzterem gut stimmende Resultate.

Um mich über die Zusammensetzung des bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Einwirkungsproduktes zu vergewissern, unterwarf ich dasselbe der Elementaranalyse mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale:

I. 0,3216 g lieferten 0,4840 CO_2 und 0,1026 H_2O
II. 0,2982 g „ 0.4506 „ „ 0,1053 „

Berechnet für: $C_{20} H_{21} NO_4 . Br_2 . HBr$	Gefunden: I.	II.:
C 41,38 Proz.	41,11 Proz.	41,22 Proz.
H 3,79 „	3,54 „	3,92 „

Schreiber hatte beim Kochen des ursprünglichen Einwirkungsproduktes mit Alkohol ein krystallisierbares, wasserhaltiges Hydroberberindibromid erhalten; ich gewann diese Verbindung ebenfalls in ähnlicher Weise.

Beim Kochen des bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromids mit Alkohol nahm diese Verbindung eine rötlich-gelbe Färbung an, während sich die überstehende Flüssigkeit braun färbte. Nach längerem Kochen auf der Asbestpappe mit aufgelegtem Uhrglase löste sich bei genügender Alkoholmenge das gesamte Perbromid auf, indem sich zugleich die Farbe der Lösung von dunkelbraun in gelbbraun veränderte.

Nach kurzer Zeit schon schieden sich gröfsere Mengen eines in bräunlich-gelben Nadeln krystallisierenden Körpers aus: ich reinigte denselben durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und schliefslich aus Wasser. Hierdurch erzielte ich ein in schön gelbbraunen Nadeln krystallisierendes Salz.

Wie schon erwähnt, nahm das Perbromid bei kurzer Einwirkung von kochendem Alkohol eine rötlich-gelbe Färbung an. Ich prüfte dieses Produkt mehrfach auf seinen Bromgehalt, erhielt jedoch nur Werte, die zwischen 40—50 Proz. Brom schwankten, je nach der Länge der Einwirkung des kochenden Alkohols.

Die gelbbraunen Nadeln, welche sich bei längerem Kochen des bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromids mit Alkohol bildeten, waren wasserhaltig.

Es verloren bei 100 ° C.

I. 0,1212 g . . . . 0,0120 = 9,901 Proz. H_2O
II. 0,2054 „ . . . . 0.0185 = 9,02 „ „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{21}NO_4.Br_2 + 3H_2O$	I	II
H_2O = 9, 70 Proz.	9,901 Proz.	9,02 Proz.
	im Mittel 9,46 Proz.	

Der Schmelzpunkt des bei 100 ° C bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes lag bei 175—178 ° C.; vor dem Schmelzen trat eine Dunkelfärbung, bezw. Zersetzung ein.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt;

0,1060 g gaben 0,0799 AgBr = 32,15 Proz Br

Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4.Br_2$	Gefunden.
Br 32,04	32,15 Proz.

Um mich zu überzeugen, dafs beim Trocknen auf 100 ° C kein Brom, sondern nur Krystallwasser entweicht, führte ich von dem lufttrocknen Salze ebenfalls eine Brombestimmung aus; nach Carius gaben:

0,2690 g 0,2096 g AgBr = 30,43 Proz. Br.

Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4Br_2 + 3H_2O$	Gefunden:
Br 30,12 Proz.	30,43 Proz.

Um mich weiter über die Zusammensetzung dieses Dibromides zu unterrichten, unterwarf ich dasselbe, bei 100 ° C getrocknet, der Elementaranalyse mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale:

0,1930g gaben 0,3440 CO_2 und 0,0752 H_2O.

	Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2$	Gefunden:
C	48,09 Proz.	48,16 Proz.
H	4,21 „	4,35 „

Aus diesen Analysen geht hervor, dafs sich, in Übereinstimmung mit Schreiber, beim Kochen des Hydroberberinperbromides ein in Alkohol und Wasser ziemlich leicht lösliches Dibromid bildet. Abweichend hiervon geht unter sonst gleichen Bedingungen das Berberinperbromid in bromwasserstoffsaures Berberin über.

b. Nach Gaze löste ich 10g Hydroberberin in möglichst wenig Chloroform auf, brachte die Lösung in eine Kältemischung und setzte alsdann Brom, welches ich in Chloroform gelöst und ebenfalls in einer Kältemischung abgekühlt hatte, allmälich unter Umschwenken des Gefässes hinzu, bis das Ganze deutlich den Geruch nach Brom zeigte. Es begann sich bald ein rotbrauner Niederschlag zu bilden, der sich bei weiterem Zusatz von Brom vermehrte und schliefslich zu einer breiartigen, krystallinischen Masse erstarrte. Den Niederschlag befreite ich vermittels der Saugpumpe von der Mutterlauge, wusch denselben so lange mit Chloroform nach, bis letzteres nur noch schwach gelb gefärbt ablief und prefste denselben zwischen Fliefspapier, bis er vollkommen lufttrocken war.

Da der Niederschlag auch dann noch Brom abdunstete, überüberliefs ich das Einwirkungsprodukt in einem Exsiccator über Ätzkalk längere Zeit sich selbst, bis ein Geruch nach Brom nicht mehr zu bemerken war, und das Ganze eine rötlich gelbe Farbe angenommen hatte.

Ich bestimmte den Bromgehalt des Einwirkungsproduktes nach Carius, und erhielt einen Wert, der, im Einklang mit Gaze, einem bromwasserstoffsauren Hydroberberintetrabromid am besten entspricht.

0,2238g gaben 0,3003 AgBr = 54,64 Proz. Brom.

Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_4 . HBr$	Gefunden: Gaze	Link
Br 54,05 Proz.	52,37 Proz.	54,64 Proz.

Beim Kochen des so erhaltenen Bromides mit Alkohol auf der Astbestpappe nahm diese Verbindung ebenfalls eine hellere Farbe an und löste sich schliefslich vollständig auf. Nach kurzer Zeit schieden sich auch hier nadelförmige, gelblich-braune Krystalle

ab, die ich aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte und dieselben hierdurch in Form von kleinen, gelbbraunen Prismen erhielt.

0,9832 g bei, 100° zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0915 = 9,307 Proz. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2 + 3H_2O$	
H_2O 9,70 Proz.	9,307 Proz.

Der Schmelzpunkt des bei 100° C getrockneten Salzes lag (unter Farbenveränderung und Zersetzung) bei 178—180° C.

Zur genaueren Feststellung der Zusammensetzung unterwarf ich die bei 100° C getrocknete Verbindung der Elementaranalyse mit Bleichromat und vorgelegter reduzierter Kupferspirale:

0,2038 g lieferten 0,3694 CO_2 und 0,0786 H_2O.

	Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2$	Gefunden:
C	48,09 Proz.	48,14 Proz.
H	4,21 „	4,27 „

Die Brombestimmung des lufttrockenen Salzes ergab nach Carius 30,83 Proz. Brom. 0,1988 g lieferten nämlich 0,1586 Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2 + 3H_2O$	
Br 30,12 Proz.	30,83 Proz.

Der Bromgehalt des bei 100°C getrockneten Salzes wurde ebenfalls nach Carius bestimmt:

0,1928 g gaben 0,1522 AgBr = 32,46 Proz. Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . Br_2$	
Br 32,04 Proz.	32,46 Proz.

Aus den angeführten Daten ergiebt sich, dafs das durch Kochen des Gaze'schen Perbromides mit Alkohol gebildete Salz ebenfalls als Hydroberberindibromid anzusprechen ist, und zwar ist dasselbe nach dem Schmelzpunkte, der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen identisch mit dem aus dem Schreiber'schen Perbromid dargestellten Dibromid.

Die Mutterlauge des Perbromids, welche eine dunkel rotbraune Farbe besafs und deutlich Brom abdunstete, hatte nach einigen Tagen neben einem amorphen Körper ziemlich gut ausgebildete, fast schwarze Krystalle abgeschieden. Bei der Darstellung des Schreiber'schen Perbromides bestand dagegen die überstehende Flüssigkeit nur aus Bromwasser, da das Hydroberberin quantitativ

durch das Brom ausgefällt wird und das gebildete Einwirkungsprodukt in Wasser unlöslich ist.

Ich sammelte die vorhin erwähnten Krystalle, liefs dieselben von derMutterlauge abtropfen, löste sie wiederum in Chloroform und stellte die Lösung zum Verdampfen bei Seite. Nach kurzer Zeit hatten sich dunkelbraune Nadeln gebildet, welche, mit Alkohol abgewaschen, zwischen Fliefspapier getrocknet wurden. Nach dem Trocknen bildeten diese Krystalle gut ausgebildete, dunkelbraune Nadeln, die, zerrieben, ein braunes Pulver lieferten.

Ber Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt:

0,4230g gaben 0,5013 AgBr = 53,22 Proz. Br.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{21}NO_4 . Br_4 . HBr$	Gaze	Link
Br 54,05 Proz.	54,86 Proz.	53,22 Proz.

Aus den angeführten Bestimmungen ziehe ich den Schlufs, dafs das nach der Gaze'schen Methode dargestellte, zum Teil in Chloroform lösliche Perbromid ebenfalls als bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid anzusprechen und mit dem Schreiber-schen Perbromid identisch ist, da die durch Kochen mit Alkohol erhaltenen Dibromide in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen.

Einwirkung von Kalilauge auf das Hydroberberindibromid.

Gaze hatte bei der Einwirkung von überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf das Perbromid einen bromhaltigen Körper erhalten, dessen Bromgehalt annähernd mit dem eines Monobromhydroberberins übereinstimmte.

Um diesen Körper genauer zu studieren, und zugleich Aufschlufs darüber zu erhalten, in welcher Weise die Bromatome an das Hydroberberin angelagert seien, bemühte ich mich, den neuen Körper in gröfserer Menge darzustellen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Hydroberberindibromid ein gut krystallisierendes Produkt zu erhalten. Zu diesem Zwecke löste ich 10 g Dibromid in etwa 200 ccm Alkohol und setzte soviel alkoholische Kalilauge langsam unter Umschwenken des Gefäfses hinzu, dafs auf 1 Atom Brom 1 Molekül KOH zur Einwirkung kam; die Mischung reagierte alsdann schwach alkalisch. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade leitete ich $^1/_4$ Stunde

lang einen getrockneten Kohlensäurestrom in die gelblich-braune Lösung ein und goſs dann letztere von dem ausgeschiedenen Bromkalium und harzartigen Substanzen ab. Diese Lösung engte ich alsdann auf dem Wasserbade auf ihr halbes Volumen ein, filtrierte und überlieſs sie dann der Krystallisation. Es schied sich alsbald ein braungelber, warzenförmig aussehender, krystallinischer Körper ab, der noch durch Bromkalium verunreinigt war. Zur Trennung der beiden Körper übergoſs ich dieselben mit einem Gemisch aus Äther und Chloroform, wobei das Bromkalium ungelöst blieb, während der andere Körper in Lösung ging.

Die Lösung überlieſs ich nach dem Filtrieren der freiwilligen Verdunstung. Es schied sich hierdurch ein gelb-brauner, krystallinischer Körper ab, den ich auf porösen Thonplatten von der Mutterlauge befreite und aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Essigäther mehrfach umkrystallisierte.

Ich erhielt so gelbliche, prismatische Krystalle, die, zerrieben, ein weiſsliches Pulver gaben, dessen Schmelzpunkt bei 153—155° C. lag. Der Schmelzpunkt des Gaze'schen Körpers lag bei 148 bis 151° C.

In Wasser waren die Krystalle unlöslich, ziemlich leicht löslich dagegen in kochendem, absolutem Alkohol. Auf Zusatz von wässeriger Silbernitratlösung trat in letzterer Lösung fast keine Veränderung ein. Die Bestimmung des Bromgehalts wurde nach Carius ausgeführt: 0,2230 g gaben 0,1043 AgBr = 19,91 Proz. Brom.

Gaze fand im Durchschnitt 20,07 Proz. Brom, ein Resultat, das mit dem von mir gefundenen übereinstimmt.

Ich unterwarf den neuen Körper, behufs genauer Feststellung seiner Zusammensetzung, der Elemetaranalyse mit Bleichromat und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale:

I. 0,3392 g lieferten 0,7010 CO_2 und 0,1386 H_2O
II. 0,2222 g „ 0,4570 „ „ 0,0927 „

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{19}H_{18}NO_4$. Br		I.	II.
C	56,44 Proz.	56,36 Proz.	56,25 Proz.
H	4,46 „	4,59 „	4,51 „
Br	19,87 „	19,91 Proz.	

Nach der Elementaranalyse unterscheidet sich somit der erhaltene Körper von dem Ausgangsprodukt, dem Hydroberberindibromid: $C_{20}H_{21}NO_4$. Br_2, durch einen Mindergehalt von CH_3Br.

Da die Möglichkeit vorlag, dafs die CH_3gruppe einer der beiden im Hydroberberin vorhandenen Methoxylgruppen durch die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge abgespalten war, so führte ich zwei Methoxylbestimmungen nach der Zeisel'schen Methode aus:

I. 0,2242 g gaben 0,1354 AgJ
II. 0,1580 g „ 0,0935 „

Substanz:	Berechn. Menge AgJ:	Gef. Menge AgJ:
0,2242	0,1304	0,1345
0,1580	0,0919	0,0935

Berechn. Menge Methoxyl:	Gef. Menge Methoxyl:
7,67 Proz.	7,89 Proz.
7,67 „	7,78 „

Aus diesen Analysen möchte ich den Schlufs ziehen, dafs in Übereinstimmung mit Gaze den Bromadditionsprodukten des Hydroberberins durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge nicht sämtliche Bromatome entzogen werden können. Bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge wird jedoch nicht nur 1 Atom Brom, sondern gleichzeitig auch eine CH_3gruppe einer Methoxyl-Gruppe aus dem Dibromid eliminiert. Von den beiden Bromatomen des Hydroberberindibromids mufs somit das eine Atom in anderer Weise, und zwar fester gebunden sein als das andere. In welcher Weise jedoch dieses Bromatom in dem ursprünglichen Dibromid, bezüglich in dem daraus entstandenen CH_3Br-ärmeren Körper gebunden ist, mufs zunächst dahin gestellt bleiben. Jedenfalls ist die fragliche Verbindung nicht als ein Hydrobromid aufzufassen, da dieselbe in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat kein Bromsilber, sondern ein Additionsprodukt der Formel $C_{19}H_{18}NO_4 . Br + AgNO_3$ liefert.

Auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der Lösung des durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge neu entstandenen Produktes in heifsem, absolutem Alkohol schieden sich nach den Beobachtungen von Gaze nach dem Erkalten farblose, tafelförmige Krystalle aus.

Ich wiederholte diesen Versuch, um die Zusammensetzung dieser Verbindung festzustellen, indem ich eine Lösung des bromhaltigen Körpers in absolutem Alkohol mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzte. Nach einiger Zeit hatten sich kleine, tafelförmige Krystalle ausgeschieden, die mit einer dünnen, schwarzen Schicht reduzierten Silbers bedeckt waren. Ich löste daher diese Krystalle nochmals in heifsem, absolutem Alkohol, filtrierte die Lösung durch ein kleines Filter und liefs dieselbe gut bedeckt, bei Lichtabschlufs, erkalten.

Ich erhielt auf diese Weise weifse, kleine, atlasglänzende Tafeln, die ich nach dem Abtropfen der Mutterlauge vorsichtig zwischen Fliefspapier bei Lichtabschlufs trocknete.

Ich bestimmte den Silbergehalt dieses Salzes, indem ich die fein zerriebenen Täfelchen in einem Becherglase mit starker Salpetersäure übergofs und, mit einem Uhrglase bedeckt, einige Zeit lang auf dem Wasserbade stehen liefs.

Nach Zersetzung des Pulvers ermittelte ich in der mit Wasser verdünnten Lösung das Silber als Chlorsilber.

0,3204 g gaben 0,0790 AgCl = 18,54 Proz. Ag.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{19}H_{18}NO_4 . Br + AgNO_3$		
Ag	18,81 Proz.	18,54 Proz.

Um mich zu vergewissern, dafs in dem Silbersalze an ein Molekül des neuen Körpers ein Molekül Silbernitrat addierend angetreten war, erhitzte ich 0,2120 g mit rauchender Salpetersäure nach Carius im Bombenofen. 0,2120 g gaben 0,0687 AgBr = 32,41 Proz. AgBr.

Das Filtrat von dem Bromsilber teilte ich in zwei Teile und setzte zu dem ersten Silbernitratlösung, zu dem zweiten Salzsäure: es trat in beiden Fällen keine Trübung der Flüssigkeit ein, ein Beweis, dafs in dem Salze aequivalente Mengen von Brom und Silber sich finden.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{19}H_{18}NO_4 . Br + AgNO_3$		
AgBr	32,75 Proz.	32,41 Proz.

Einwirkung von Salpetersäure auf Hydroberberindibromid.

Um festzustellen, ob das Hydroberberindibromid noch basische Eigenschaften besitzt, löste ich etwa 4 g davon in heifsem Wasser, liefs die Lösung erkalten und setzte alsdann verdünnte Salpetersäure unter Umschwenken des Gefäfses bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu. Es schied sich sofort ein krystallinischer, gelblich-brauner Niederschlag ab, den ich auf dem Saugfilter sammelte, mit wenig Wasser abwusch und zwischen Fliefspapier lufttrocken machte.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung war wegen Zersetzung der Substanz, die bei etwa 180—190° C. eintrat, nicht scharf zu beobachten.

Die bei der Analyse dieses Produktes gefundenen Resultate stimmten jedoch weder auf ein salpetersaures Hydroberberindibromid, noch auf unverändertes Hydroberberindibromid, so dafs ich es zu-

nächst unentschieden lasse, was für ein Körper sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Hydroberberindibromid gebildet hat.

Platinsalz des Hydroberberindibromids.

$$[C_{20}H_{21}NO_4 \cdot Br_2]_2H_2PtCl_6.$$

Ich versuchte daher zur Entscheidung obiger Frage ein Platin-Doppelsalz zu gewinnen. Zur Darstellung desselben löste ich 2 g Hydroberberindibromid in heifsem Wasser auf, fügte Salzsäure hinzu und nach dem Erkalten der Lösung Platinchlorid in geringem Überschusse.

Es schied sich hierdurch ein amorpher, gelber, voluminöser Niederschlag aus, den ich nach dem Absetzen abfiltrierte, mit wenig Wasser nachwusch und zwischen Fliefspapier lufttrocken machte. Das Salz erwies sich, nachdem es einen Tag in einem Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt war, beim Trocknen auf 100° C. als wasserfrei.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes war nicht genau zu beobachten.

I. 0,1384 g dieses Doppelsalzes lieferten 0,0196 Pt = 14,16 Proz. Pt
II. 0,1772 g „ „ „ 0,0251 „ = 14,12 „ „

Berechnet für: $[C_{20}H_{21}NO_4 \cdot Br_2]_2H_2PtCl_6$	Gefunden: I.	II.
Pt 13,82 Proz.	14,16 Proz.	14,12 Proz.

Es war mir somit gelungen, den basischen Charakter des Hydroberberindibromids durch die Darstellung des Platindoppelsalzes festzustellen.

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das Hydroberberindibromid.

Um zu untersuchen, ob es gelingt, dem Hydroberberindibromid die beiden Bromatome durch nascierenden Wasserstoff zu entziehen, suspendierte ich 5 g Hydroberberindibromid in einem Erlenmeyerschen Kolben in etwa 200 ccm Wasser, fügte Salzsäure und gekörntes Zink hinzu und erwärmte mit aufgesetztem Trichter auf dem Wasserbade. Bei lebhafter Wasserstoffentwickelung trat allmälig Lösung der Verbindung ein und zugleich wurde die Flüssigkeit fast vollständig farblos.

Ich filtrierte die Lösung ab und versetzte sie nach dem Erkalten mit Ammoniak in starkem Überschusse. Es schied sich hierdurch ein graubrauner Niederschlag ab, den ich nach dem Absetzen auf dem Saugfilter sammelte, mit verdünntem Ammoniak nachwusch und bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur trocknete. Das so erhaltene, graubraune Pulver löste ich in mäfsig warmem Chloroform, filtrierte die dunkelbraune Lösung durch ein kleines Filter und überliefs dieselbe der freiwilligen Verdunstung. Ich erhielt auf diese Weise einen braunschwarzen, jedenfalls mit harzartigen Substanzen verunreinigten Körper, in dem sich jedoch bei genauerer Betrachtung durch die Lupe kleine, hellere Partikelchen eingesprengt zeigten.

Ich löste daher diesen Körper durch Erwärmung in Benzol und filtrierte; die Farbe der Lösung war bedeutend heller wie vorher, da auf dem Filter schwarz gefärbte Massen zurückblieben. Es krystallisierte nach längerem Stehen der Lösung ein gelblicher Körper aus, den ich sammelte, in möglichst wenig Chloroform löste und vorsichtig mit Alkohol überschichtete. Nach einiger Zeit hatten sich an der Berührungsfläche oktaëdrische Krystalle ausgeschieden, welche ich nochmals, da sie noch ein wenig gefärbt waren, aus Alkohol umkrystallisierte.

Ich erhielt so gelblich-weifse Prismen, deren Schmelzpunkt ich in zwei Fällen zu 167° C. bestimmte. Das Reaktionsprodukt erwies sich nach dem Verpuffen mit Salpeter als bromfrei. Behufs Feststellung der Zusammensetzung unterwarf ich die Substanz der Elementaranalyse mit Kupferoxyd und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale:

0,1870 g lieferten 0,4840 CO_2 und 0,1071 H_2O.

	Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4$	Gefunden:
C	70,79 Proz.	70,59 Proz.
H	6,19 „	6,36 „

Der Schmelzpunkt und die Daten der Elementaranalyse stimmten mit Hydroberberin überein. Da dieses bei der Behandlung mit alkoholischer Jodlösung in jodwasserstoffsaures Berberin übergeht, so stellte ich auch noch diesen Versuch behufs Identifizierung des erhaltenen Körpers an. Es bildete sich zuerst ein schwarzbraunes Perjodid, dem ich durch Natriumthiosulfatlösung das überschüssige Jod entzog. Nach einiger Zeit war die dunkle Farbe des Perjodids in gelb übergegangen, ein Beweis, dafs ein Berberinsalz entstanden war.

Aus diesen Versuchen ziehe ich den Schluſs, dafs dem Hydroberberindibromid durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff die beiden Bromatome entzogen werden und somit Hydroberberin zurückgebildet wird.

Über die Äthylbase des Hydroberberins und das „Äthylhydroberberin".

Sowohl Schreiber, als auch namentlich Gaze haben die Ammoniumbasen des Hydroberberins und das hieraus darstellbare Methyl- bezw. Äthylhydroberberin in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen.

Schreiber stellte aus dem Hydroberberinäthyljodid durch Umsetzen mit Silberoxyd die entsprechende Äthylammoniumbase dar. Er erhielt hierbei jedoch nur ein saures Karbonat derselben, welches jedoch beim Erhitzen im Wasserstoffstrome den Gesamtgehalt an Kohlensäureanhydrid und Wasser abgab und infolge dessen einen Körper hinterliefs, der sich von dem Ausgangsmaterial sehr wesentlich unterschied.

Erst Gaze gelang es, die Methyl- und Äthylammoniumbase des Hydroberberins rein in krystallinischer Form zu erhalten, und zwar

beobachtete er, dafs sich dieselben beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, bei der Temperatur des Wasserbades, in Methyl- bezw. Äthylhydroberberin umwandeln, indem anscheinend das Alkyl in das Molekül der Base eintritt. Gaze fand ferner, dafs beide alkylierten Hydroberberine bei 100° C. beständig waren, jedoch beide bei dieser Temperatur noch 2 Moleküle Krystallwasser festhielten. Auffallender Weise zeigte jedoch das von ihm dargestellte Äthylhydroberberin gegen Äthyljodid nicht das Verhalten einer tertiären Base, wogegen andere alkylierte Alkaloide, wie z. B. das Äthyl-Hydrastin, sich dagegen wie tertiäre Basen verhalten, also von neuem Äthyljodid addieren.

Ich bemühte mich, die quaternäre Äthylbase des Hydroberberins und das hieraus darstellbare Äthylhydroberberin in gröfserer Menge darzustellen, um diese Anomalie durch den Vergleich der Salze beider Basen und das Verhalten derselben gegen Äthyljodid etc. eingehender zu studieren.

Einwirkung von Jodäthyl auf Hydroberberin.

Behufs Darstellung der Äthylammoniumbase ging ich von dem Hydroberberinäthyljodid aus. Ich bereitete dasselbe, indem ich in einer Druckflasche 50 g fein gepulvertes Hydroberberin mit Jodäthyl im Überschusse versetzte und das Gemisch mehrere Stunden lang der Temperatur des Wasserbades überliefs.

Das Reaktionsprodukt bildete eine gelblich-weifse Masse, welche nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das so gewonnene Additionsprodukt, welches in gelblich-weifsen Prismen krystallisierte, hatte einen bitteren Geschmack, war ziemlich leicht löslich in verdünntem Alkohol, weniger leicht in starkem Alkohol und kochendem Wasser. Der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle lag bei 225—226° C. Gaze fand denselben bei 218—219°, bezüglich bei 223—225° C.

Bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,7216 g 0,0251 g = 3,48 Proz. H^2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J + H_2O$	
H_2O 3,51 Proz.	3,48 Proz.

Der Jodgehalt der bei 100° C. getrockneten Verbindung wurde nach Carius bestimmt und gaben 0,2962 g 0,1406 AgJ = 25,66 Proz. J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$	
J 25,65 Proz.	25,66 Proz.

Bei der Verbrennung des bei 100° C. getrockneten Hydroberberinäthyljodids mit Bleichromat und vorgelegter, reducirter Kupferspirale lieferten 0,2968 g

0,5797 CO_2 und 0,1372 H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$.	
C. 53,33 Proz.	53,28 Proz.
H. 5,26 Proz.	5,58 Proz.

In Übereinstimmung mit Schreiber und Gaze berechtigen die erhaltenen Resultate zu der Annahme der Formel:

$$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J + H_2O.$$

Hydroberberinäthylchlorid.

$$2\,[C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl] + 5\,H_2O.$$

Zur Darstellung dieses Salzes ging ich von dem Hydroberberinäthyljodid aus, in dem ich 5 g dieses Additionsproduktes auf dem Wasserbade in Wasser auflöste und feuchtes Chlorsilber unter Umschütteln im Überschusse hinzufügte. Nachdem ich mich von der Abwesenheit des Jods in der Lösung überzeugt hatte, filtrierte ich letztere von dem Jod- und Chlorsilber ab. Nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure dampfte ich das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und erhielt so Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser kleine, fast farblose, rhombische Tafeln darstellten, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Zur Feststellung des Krystallwassergehaltes, der bei Gaze und Schreiber differiert, trocknete ich 0,2143 g bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht; 0,2143 g verloren 0,0174 = 8,11 Proz. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl + 2^1/_2 H_2O$.	
Verlust von 2 Mol. H_2O = 8,02 Proz.	8,11 Proz.

Bei 105—106° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet verloren 0,4137 g 0,0419 = 10,13 Proz H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl + 2^1/_2 H_2O$	
Verlust von $2^1/_2 H_2O$ = 10,03 Proz.	10,13 Proz.

Von dem bei 105—106° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salze führte ich eine Chlorbestimmung nach Carius aus:

0,2138 g gaben 0,0750 AgCl = 8,67 Proz. Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl$	
Cl 8,79 Proz.	8,67 Proz.

Den Schmelzpunkt bestimmte ich vom wasserfreien Salz und fand in zwei Fällen, dafs derselbe bei 225—226° C. lag; Gaze fand denselben übereinstimmend bei 225° C.

Abweichend von Schreiber und in Übereinstimmung mit Gaze fand ich somit, dafs das Hydroberberinäthylchlorid bei einer 100° C. nicht überschreitenden Temperatur nur 2 Moleküle Krystallwasser abgiebt und erst bei 100—106° C. das letzte halbe Molekül Wasser verliert.

Hydroberberin-Athyl-Goldchlorid.

$$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3.$$

Zum Vergleich mit dem Goldsalze des Äthylhydroberberins löste ich behufs Darstellung des Doppelsalzes der Äthylbase Hydroberberinäthylchlorid in kaltem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure auf und fügte Goldchlorid-Chlorwasserstoff in geringem Überschufs hinzu. Es entstand ein rötlich-gelber, amorpher Niederschlag, den ich nach dem Absetzen abfiltrierte und zwischen Fliefspapier lufttrocken machte.

Das lufttrockne Salz erwies sich als wasserfrei; denn 0,1742 verloren bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet nur 0,0003 = 0,17 Proz. H_2O.

Der Goldgehalt wurde von der getrockneten Probe bestimmt, und zwar gaben

0,1739 g 0,0478 Au = 27,68 Proz. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl$. Au Cl_3.	
Au 27,87 Proz.	27,68 Proz.

Der Schmelzpunkt des lufttrocknen Doppelsalzes lag zwischen 180—181° C.; Gaze fand denselben bei 179—180° C.

Da meine Analysen dieses Doppelsalzes mit denen von Gaze übereinstimmen, so ist demselben die Formel:

$$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl . Au Cl_3$$

zuzuerteilen.

Hydroberberin-Äthyl-Platinchlorid.

$$[C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl]_2PtCl_4.$$

Zum Vergleiche mit dem Platinsalze des Äthylhydroberberins versetzte ich zur Darstellung des Doppelsalzes der Äthylbase eine Lösung von Hydroberberinäthylchlorid in verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol mit Platinchlorid-Chlorwasserstoff in geringem Überschusse. Das Doppelsalz schied sich nach einiger Zeit in kleinen, rötlich-gelben Krystallen aus, die ich von der Mutterlauge abfiltrierte und mit wenig verdünntem Alkohol nachwusch. Von dem lufttrocknen Salze bestimmte ich den Schmelzpunkt; derselbe lag bei 229—230° C.; Gaze fand denselben bei 227—228° C.

Die Krystalle erwiesen sich als wasserfrei, da 0,3930 g nur 0.0005 = 0,13 Proz. H_2O verloren.

Die Bestimmung des Platingehaltes ergab die erwartete Zusammensetzung:

0,3925 g des Doppelsalzes gaben 0,0654 g Pt = 17,13 Proz. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5Cl]_2PtCl_4$	
Pt 17,01 Proz.	17,13 Proz.

Im Einklang mit Gaze resultiert somit das Platinsalz des Hydroberberinäthylchlorids in wasserfreien, beständigen,kleinen Krystallen der Formel $[C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl]_2PtCl_4$.

Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroberberinäthyljodid.

Zur Darstellung der Äthylammoniumbase, dem Ausgangsmateriale zu dem später zu untersuchenden Äthylhydroberberin löste ich 45 g Hydroberberinäthyljodid in 50 prozentigem Alkohol auf dem Wasserbade, versetzte die Lösung nach und nach unter fleifsigem Umschütteln mit einem Überschufs von Silberoxyd und filtrierte nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von dem überschüssigen Silberoxyd und dem gebildeten Jodsilber ab. Vorher hatte ich mich überzeugt, dafs in der Lösung kein Jod mehr vorhanden war. Die gelbe Lösung der Äthylammoniumbase dampfte ich auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur auf ein kleines Volumen ab und überliefs dann das Ganze in einer Porzellanschale in einem Exsiccator über Ätzkalk sich selbst. Nach kurzer Zeit schon hatte

sich eine beträchtliche Menge krystallinischer Produkte abgeschieden, welche ich bei möglichstem Luftabschlusse schnell von der Mutterlauge befreite und zwischen Fliefspapier abpresste. Die Mutterlauge überschichtete ich in einem Glase mit eingeschliffenem Glasstöpsel mit Aceton; die Äthylbase schied sich hierdurch allmählich in Form von gelblich-weifsen, rhombischen Tafeln ab. Die lufttrockene Base ist hygroskopisch, zeigt deutlich alkalische Reaktion und zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an; ich bewahrte sie daher über Aetzkalk in einem gut schliefsenden Exsiccator auf. Die Base bildete ein weifsliches, sehr bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 163—165° C. lag. Gaze fand denselben bei 158—161° C. Mit einer verdünnten Säure übergossen, konnte nur eine ganz geringe Entwickelung von Kohlensäureanhydrid beobachtet werden, während eine Probe, die einige Zeit an der Luft gelegen hatte, beim Übergiefsen mit einer Säure ein starkes Aufbrausen zeigte.

Die Elementaranalysen, welche ich von der lufttrocknen Base mit Kupferoxyd und vorgelegter, reduzierter Kupferspirale ausführte, ergaben folgende Werte:

I. 0,2934 g gaben 0,6210 CO_2 und 0,2012 H_2O.
II. 0,3082 g „ 0,6384 „ „ 0,2018 „

Berechnet für: $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5OH + 4H_2O$.	Gefunden: I.	II.
C. 57,76 Proz.	57,70 Proz.	57,56 Proz.
H. 7,66 Proz.	7,64 Proz.	7,30 Proz.

Diese Elementaranalysen und die weiter unten folgenden Wasserbestimmungen berechtigen, im Einklang mit Gaze, zur Annahme einer mit 4 Molekülen Wasser krystallisierten Base.

Die Wasserbestimmungen der Äthylammoniumbase konnten nur im getrockneten Wasserstoffstrome in dem Liebig'schen Trockenapparate, versehen mit Chlorcalcium- und Sicherheitsrohr, vorgenommen werden, da die Base, an der Luft erhitzt, schon unter 100° C. zusammensinterte. Bei den Wasserbestimmungen verloren:

I. 14,7836 g 2.9080 g H_2O = 20,43 Proz.
II. 0,3996 g der möglichst kohlensäurefr. Base, 0,0814 g H_2O = 19,87 Proz.

Die mit 4 Molekülen Wasser krystallisierende Base müfste bei Abgabe von 4 Molekülen Wasser einen Verlust von 15,75 Proz. erleiden. Nun tritt aber hier ein Molekül Konstitutionswasser aus, während anscheinend gleichzeitig das Alkyl: C_2H_5 in das Molekül der Base eintritt und ein Äthylhydroberberin bildet. Unter diesen Bedingungen verlangt die Theorie einen Verlust von 19,69 Proz.: es würde hiermit die unter II. gefundene Zahl gut stimmen. Das Plus ist bedingt durch geringe Mengen von Kohlensäureanhydrid, welches die Base auch beim besten Aufbewahren anzieht und beim Erhitzen auf 100° C. wieder abgiebt.

Äthylhydroberberin.

$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 4H_2O$ oder $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . OH + 3H_2O$.
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 3H_2O$ oder $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . OH + 2H_2O$.

Der bei den obigen Wasserbestimmungen zurückbleibende Körper zeigte, wie bereits von Schreiber und Gaze hervorgehoben ist, in

allen seinen Eigenschaften ein anderes Verhalten, als das Ausgangsmaterial. Er besafs eine gelblich-graue Farbe und wurde leicht von warmem Alkohol gelöst.

Behufs weiterer Reinigung erhitzte ich die filtrierte Lösung des Körpers und versetzte sie mit soviel Essigäther, dafs kleine Krystallnadeln sich auszuscheiden anfingen. Nach dem Erkalten der Lösung hatte sich eine beträchtliche Menge kleiner, weifser, samtartig aussehender Nadeln, die zu kleinen Häufchen gruppiert waren, ausgeschieden.

Ich brachte diese lockere Masse auf ein Saugfilter, wusch sie mit Essigäther nach und erhielt so blendend weifse, kleine Nadeln.

Im auffallenden Gegensatze zu der Äthylammoniumbase waren diese Krystalle luftbeständig und von neutraler Reaktion. Aus den Mutterlaugen schieden sich nach dem Eindampfen weitere Mengen desselben gut krystallisierenden Körpers ab.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen, sehr bitter schmeckenden Pulvers lag zwischen 240—245° C., Zersetzung trat schon bei 230° C. ein. Gaze fand den Schmelz- und Zersetzungspunkt bei 233—235° C.

Bei längerer Einwirkung des Lichts zeigten die Krystalle eine schwache Rosafärbung, jedoch konnte selbst nach mehrtägigem Liegen an der Luft nicht die geringste Kohlensäureentwickelung durch Übergiefsen mit einer Säure hervorgerufen werden.

Die Elementaranalyse des lufttrockenen Körpers ergab Werte, die am besten für ein mit 3 Molekülen Wasser krystallisierendes Äthylhydroberberin sprechen:

0,1730 g gaben 0,3916 CO_2 und 0,1730 H_2O.

Berechnet für: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 3H_2O$	Gefunden:
C 62,70 Proz.	62,45 Proz.
H 7,36 Proz.	6,94 Proz.

Bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet, gab das Salz 2 Moleküle Krystallwasser ab, und zwar verloren:

I. 0,4276 g 0,0364 g = 8,51 Proz. H_2O
II. 0,4008 g 0,0362 g = 9,05 Proz. „

Berechnet für: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 3H_2O$	Gefunden: I.	II.
Verlust von 2 Mol. H_2O = 8,54 Proz.	8,51 Proz.	9,05 Proz.

Erhitzt man diese Base über 100° C., so zersetzt sie sich unter Annahme einer dunkleren Färbung.

Der Schmelzp. der bei 100° C. getrockneten Base lag bei 245—246° C.

Die Elementaranalysen der bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Base ergaben Werte, die ein mit 1 Molekül Wasser krystallisierendes Äthylhydroberberin verlangt:

I. 0,2014 g gaben 0,1224 H_2O und 0,5054 CO_2 „
II. 0,1668 g „ 0,1062 „ „ 0,4180 „

Berechnet für: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + H_2O$	Gefunden: I.	II.
C 68,57 Proz.	68,46 Proz.	68,34 Proz.
H 7,01 Proz.	6,91 Proz.	7,07 Proz.

Da ich Äabweichend von Gaze ein thylhydroberberin erhalten hatte, welches mit 3 Mol. Wasser krystallisierte und beim Trocknen

auf 100° C. bis zum konstanten Gewicht 2 Mol. Krystallwasser abgab, so wiederholte ich die Abscheidung des Äthylhydroberberins aus einer Lösung von Chloroform und Alkohol nach den Angaben von Gaze. Diese Lösung des Äthylhydroberberins überschichtete ich zu diesem Zwecke vorsichtig mit Essigäther und überliefs das Ganze längere Zeit sich selbst. Ich erhielt auf diesem Wege blendend weifse, bedeutend gröfsere Nadeln als wie vorher.

Bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht erhitzt, verloren 0,2548 g dieses Salzes 0,0328 H_2O = 12,87 Proz.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 4H_2O$	
Verlust von 3 Mol H_2O = 12,82 Proz.	12,87 Proz.

Die Elementaranalyse, welche ich von der so getrockneten Substanz ausführte, ergab wiederum Werte, welche einem mit 1 Molekül Wasser krystallisierenden Äthylhydroberberin entsprachen:

0,1612 g gaben 0,4038 CO_2 und 0,0994 H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + H_2O$	
C 68,57 Proz.	68,30 Proz.
H 7,01 Proz.	6,85 Proz.

Das von mir dargestellte Äthylhydroberberin krystallisiert somit je nach den Abscheidungsverhältnissen mit 3, bezw. 4 Molekülen Wasser; beim Trocknen bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht resultiert jedoch aus beiden Verbindungen ein Äthylhydroberberin, welches noch 1 Molekül Krystallwasser enthält. Da Gaze ebenfalls ein Äthylhydroberberin mit 4 Mol. Krystallwasser erhielt, welches jedoch bei 100° C. noch 2 Moleküle H_2O zurückhielt, so ist wohl anzunehmen, dafs dieser Forscher dasselbe nicht lange genug bei 100° C. erhitzt hat.

Äthylhydroberberinchlorid.

$2[C_{20}H_{20}.(C_2H_5)NO_4.HCl] + 5H_2O$
oder $2[C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl] + 5H_2O$.

Zur Darstellung dieses Salzes, welches ich zum Vergleich mit dem Hydroberberinäthylchlorid und dessen Doppelsalzen verwendete, löste ich 2 g Äthylhydroberberin in heifsem Wasser auf und fügte tropfenweise Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Aus der eingeengten, filtrierten Lösung schieden sich weifse, tafelförmige Krystalle ab, die ich nach dem Abtropfen von der Mutterlauge zwischen Fliefspapier lufttrocken machte.

Auf 100° C. bis zum konstanten Gewicht erhitzt verloren 0,3834 g 0,0426 g = 11,11 Proz. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4.HCl + 2^1/_2H_2O$	
Verlust von $2^1/_2$ Mol. H_2O = 11,15 Proz.	11,11 Proz.

Auf 105° C. längere Zeit weiter erhitzt verloren 0,3408 g nur noch 0,0001 g H_2O.

Das Äthylhydroberberinchlorid verliert also abweichend von dem Hydroberberinäthylchlorid schon bei 100° C. seinen Gesamtgehalt an Krystallwasser.

Der Schmelzpunkt des bei 100° C. getrockneten Salzes lag bei 261—263° C.

Von dem bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salze führte ich eine direkte Chlorbestimmung aus: 0,1940 g gaben 0,0692 Ag Cl = 8,65 Proz. Cl.

Berechnet für: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl$	Gefunden:
Cl 8,79 Proz.	8,65 Proz.

Das Äthylhydroberberinchlorid besitzt somit die Formel:

$$2\,C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 5\,H_2O$$

und denselben Wassergehalt wie das Hydroberberinäthylchlorid:

$$2\,C_{20}H_{20}NO_4 . C_2H_5Cl + 5\,H_2O$$

Äthylhydroberberin-Goldchlorid.

$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl . AuCl_3$.

Die salzsaure, kalte Lösung von 1 g Äthylhydroberberin in Wasser versetzte ich behufs Darstellung dieses Golddoppelsalzes mit Goldchlorid in geringem Überschusse und trennte nach Erwärmen auf dem Wasserbade und Absetzen das entstandene Golddoppelsalz von der Mutterlauge. Nach dem Abwaschen mit wenig Wasser trocknete ich das Präparat zwischen Fliefspapier und erhielt so ein amorphes, rötlich-gelbes Doppelsalz.

Das lufttrockene Salz unterwarf ich der Analyse: 0,1540 g verloren, bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, nur 0,0002 g H_2O, das Salz war also wasserfrei. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes lag bei 184—185° C. Den Schmelzpunkt des amorphen Golddoppelsalzes der Ammoniumbase fand ich bei 180—181° C.

Bei der Bestimmung des Goldgehaltes gaben
0,1538 g 0,0436 Au = 28,02 Proz. Au

Berechnet für: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl . AuCl_3$	Gefunden:
Au 27,87 Proz.	28,02 Proz.

Äthylhydroberberin-Platinchlorid.

$[C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl]_2\,PtCl_4$.

Dieses Platindoppelsalz stellte ich durch Fällen einer salzsauren, wässerigen Lösung von 1 g Äthylhydroberberin mit Platinchlorid in geringem Überschusse dar. Der erhaltene Niederschlag wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser nachgewaschen und zwischen Fliefspapier lufttrocken gemacht.

Das lufttrockene Doppelsalz bildete ein amorphes, gelbliches Pulver, das ebenfalls wasserfrei war und dessen Schmelzpunkt bei 220—221° C. lag.

Das Platindoppelsalz der Ammoniumbase des Hydroberberins bildete dagegen kleine, rötlich-gelbe Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 229—230° C. lag.

Bei der Bestimmung des Platingehaltes gaben
0,1468 g 0,0244 Pt = 17,03 Proz. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl]_2PtCl_4$	
Pt 17,01 Proz.	17,03 Proz.

Chlorwasserstoffsaure Äthylammoniumbase:

$$2\,C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + 5\,H_2O.$$

Um dieses Salz mit dem Hydroberberinäthylchlorid vergleichen zu können, löste ich 1 g der reinen Äthylammoniumbase in verdünntem Alkohol auf und setzte soviel verdünnte Salzsäure hinzu, bis das Ganze eine deutlich saure Reaktion besafs.

Die so erhaltene Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach einiger Zeit schieden sich fast farblose, rhombische Krystalle aus, die ich sammelte und zwischen Fliefspapier lufttrocken machte.

Beim Trocknen auf 100° C. bis zum konstanten Gewicht verloren 0,3846 g des feingepulverten Salzes 0,0312 g H_2O, entsprechend 8,12 Proz. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + 2^1/_2\,H_2O$	
Verlust von 2 Mol. H_2O = 8,02 Proz.	8.12 Proz.

Bei 105—106° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet zeigten 0,3846 g einen Gewichtsverlust von 0,0378 g H_2O = 9,83 Proz.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + 2^1/_2\,H_2O$	
Verlust von $2^1/_2$ Mol. H_2O = 10,05 Proz.	9,83 Proz.

Der Chlorgehalt wurde von dem lufttrocknen Salze nach Carius bestimmt:

0,2304 g gaben 0,0768 AgCl = 8,04 Proz. Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + 2^1/_2\,H_2O$	
Cl 7,91 Proz.	8,04 Proz.

Der Schmelzpunkt des bei 105° C. getrockneten Salzes lag bei 227—228° C.

Die chlorwasserstoffsaure Äthylammoniumbase ist somit in allen ihren Eigenschaften identisch mit dem durch Einwirkung von feuchtem Chlorsilber auf Hydroberberinäthyljodid erhaltenen Hydroberberinäthylchlorid. —

Einwirkung von Jodäthyl auf Äthylhydroberberin.

Gaze hat bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Äthylhydroberberin gefunden, dafs diese Verbindung nicht das Verhalten einer tertiären Base zeigt, da nach seinen Untersuchungen hierbei nur Hydroberberinäthyljodid zurückgebildet wird.

Um dieses eigentümliche Verhalten des Äthylhydroberberins aufzuklären, wiederholte ich diesen Versuch.

Zur Erzielung eines Einwirkungsproduktes erhitzte ich Äthylhydroberberin mit überschüssigem Jodäthyl in einer Druckflasche im Wasserbade etwa 3 Stunden lang. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodäthyls krystallisierte ich den Rückstand aus verdünntem Alkohol um und erhielt kleine gelbliche Nadeln, die zerrieben ein gelblich-weifses Pulver bildeten.

0.3580 g bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0036 entsprechend 1 Proz. Wasser; beim weiteren Erhitzen auf 105° C. trat kein Gewichtsverlust ein. Die Jodbestimmung des bei 100° C. getrockneten Einwirkungsproduktes wurde nach Carius ausgeführt.

0,2098 g gaben 0,0994 Ag J = 25,56 Proz. J.

Der Schmelzpunkt des bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Körpers lag bei 240—241° C.

Ein Äthylhydroberberinäthyljodid verlangt einen Jodgehalt von 24,28 Proz.; der erhaltene Wert: 25,56 Proz. Jod, stimmt jedoch hiermit nicht überein, wohl aber mit dem, welchen das jodwasserstoffsaure Äthylhydroberberin, nämlich 25,65 Proz., verlangt. Meine Vermutung, dafs sich nur dieses Salz bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Äthylhydroberberin gebildet habe, wurde bei der direkten Darstellung desselben aus Äthylhydroberberin und Jodwasserstoffsäure bestätigt. Jodgehalt, Wassergehalt, äufsere Krystallform und Schmelzpunkt beider, auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkte stimmen vollkommen überein.

Jodwasserstoffsaures Äthylhydroberberin.

$C_{20} H_{20} (C_2 H_5) NO_4$, H J oder $C_{20} H_{21} NO_4 . C_2 H_5 J$

Zur Darstellung dieses Salzes löste ich 1 g Äthylhydroberberin in verdünntem Alkohol auf und fügte soviel Jodwasserstoffsäure hinzu, bis das Ganze eine schwach saure Reaktion zeigte. Es schied sich sofort die neue Verbindung als gelblicher Brei aus; ich krystallisierte denselben aus mehr Flüssigkeit um und erhielt hierdurch gut ausgebildete, gelbliche Nadeln.

0,3460 g verloren, bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, nur 0,0040 g, entsprechend etwa 1 Proz. Wasser, ein Wassergehalt, der auf die betreffende Formel berechnet nicht in Betracht zu ziehen ist.

Bei 105° C. weiter getrocknet, trat kein Gewichtsverlust mehr ein.

Die Jodbestimmung des bei 100° C. getrockneten Salzes wurde nach Carius ausgeführt:

0,2538 g lieferten 0,1209 g Ag J = 25,71 Proz. J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20} H_{20} (C_2 H_5) NO_4$, HJ	
J 25,65 Proz.	25,71 Proz.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes lag bei 241—242° C.

Dieses Salz ist nach allen seinen Eigenschaften identisch mit dem durch Einwirkung von Jodäthyl auf Äthylhydroberberin dargestellten Reaktionsprodukte.

Demselben ist daher ebenso wie jenem die Formel:

$C_{20} H_{20} (C_2 H_5) NO_4$, H J oder $C_{20} H_{21} NO_4 . C_2 H_5 J$.

zuzuerteilen.

Jodwasserstoffsaure Äthylbase.

$C_{20} H_{21} NO_4 . C_2 H_5 J . + H_2O$.

Um die jodwasserstoffsaure Äthylbase des Hydroberberins mit dem jodwasserstoffsauren Äthylhydroberberin vergleichen zu können, löste ich behufs Darstellung dieser Verbindung ebenfalls 1 g der ursprünglichen Äthylammoniumbase des Hydroberberins in verdünntem Alkohol auf und fügte Jodwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu. Nach dem Filtrieren und Einengen der so er-

haltenen Lösung auf dem Wasserbade schieden sich nach kurzer Zeit kleine gelbliche, prismatische Krystalle aus, die ich nach dem Abtropfen der Mutterlauge zwischen Fliefspapier lufttrocken machte.

Bei der Bestimmung des Wassergehalts, bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,3118 g 0,0106 g = 3,41 Proz. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J. + H_2O$	
H_2O 3,51 Proz.	3,41 Proz.

Von dem bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salze wurde eine Jodbestimmung nach Carius ausgeführt:

0,2217 g gaben 0,1050 Ag J. = 25,62 Proz. J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J.$	
J. 25,65 Proz.	25,62 Proz.

Der Schmelzpunkt der bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Verbindung lag bei 227—228° C.; den Schmelzpunkt des Hydroberberinäthyljodids fand ich bei 225—226° C.

Das durch Neutralisieren der Äthylammoniumbase des Hydroberberins mit Jodwasserstoffsäure erhaltene jodwasserstoffsaure Salz ist somit in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem durch direkte Einwirkung von Äthyljodid auf Hydroberberin gewonnenen Hydroberberinäthyljodid, was bei dem Charakter der Äthylammoniumbase als einer quaternären Ammoniumbase von vornherein anzunehmen war.

Bromwasserstoffsaures Äthylhydroberberin.

$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HBr$ oder $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Br.$

Zur Gewinnung dieses Salzes löste ich 1 g Äthylhydroberberin in verdünntem Alkohol auf und fügte soviel Bromwasserstoffsäure hinzu, bis das Ganze eine saure Reaktion zeigte. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung schieden sich bald kleine, gelblich-weifse Nadeln ab, die ich sammelte und zwischen Fliefspapier lufttrocken machte. Diese Krystalle bewahrten beim Liegen an der Luft und im Lichte ihre ursprüngliche Färbung.

Das Salz zeigte beim Erhitzen auf 100° C. keinen Gewichtsverlust.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt: 0,1962 g lieferten 0,0857 AgBr = 18,05 Proz. Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HBr$	
Br 17,86 Proz.	18,05 Proz.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes lag bei 245—246° C.

Das bromwasserstoffsaure Äthylhydroberberin ist wasserfrei und hat somit die Formel:

$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HBr$ oder $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Br.$

Hydroberberinäthylbromid.

$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Br.$

Um das Hydroberberinäthylbromid mit dem bromwasserstoffsauren Äthylhydroberberin vergleichen zu können, löste ich behufs Darstellung dieses Salzes 1 g der ursprünglichen Äthylammoniumbase des Hydroberberins in mit Bromwasserstoffsäure versetztem,

verdünntem Alkohol auf; unter schwachem Aufbrausen ging die Lösung vor sich. Die filtrierte Lösung schied schon nach kurzer Zeit weifse, zu Haufen vereinigte Nadeln ab, die ich sammelte und zwischen Fliefspapier lufttrocken machte. Die weifsen Krystalle nahmen beim Liegen an der Luft und im Lichte oberflächlich eine schöne Rosafärbung an.

Das fein gepulverte Salz zeigte beim Erhitzen auf 100° C. keinen Gewichtsverlust; die beiden korrespondierenden bromwasserstoffsauren Salze sind also wasserfrei.

Die Brombestimmung wurde nach Carius ausgeführt: 0,2336 g gaben 0,1015 AgBr = 17,74 Proz. Brom.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Br$		
Br	17,86 Proz.	17,74 Proz.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Präparates lag bei 250 bis 251° C.

Salpetersaures Äthylhydroberberin.

$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HNO_3 + 2\,H_2O$
oder $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . NO_3 + 2\,H_2O$.

Zur Gewinnung dieses Salzes löste ich 2 g Äthylhydroberberin in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser unter schwachem Erwärmen auf. Nach dem Filtrieren und Eindampfen der Lösung schieden sich kleine, gelblich-weifse Prismen aus, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurden.

Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes lag bei 131—132° C.

0,3586 g, bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0285 g = 7,96 Proz. Wasser.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HNO_3 + 2\,H_2O$		
H_2O	8,02 Proz.	7,96 Proz.

Das Äthylhydroberberinnitrat besitzt demnach einen um 1 Molekül H_2O höheren Wassergehalt als das Hydroberberin-Äthylnitrat, welchem nach Gaze die Formel: $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5HNO_3 + H_2O$ zukommt.

Die Elementaranalyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab Werte, die zur Annahme der Formel:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HNO_3 + 2\,H_2O$ bezw. $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5 . NO_3 + 2\,H_2O$ berechtigten.

0,3126 g gaben 0,7040 CO_2 und 0,1528 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HNO_3$		
C	61,39 Proz.	61,42 Proz.
H	6,05 „	6,11 „

Einwirkung von Kalilauge auf jodwasserstoffsaures Äthylhydroberberin.

Das Verhalten des Äthylhydroberberins bei der Einwirkung von Jodäthyl, wobei sich kein Additionsprodukt, sondern jodwasserstoffsaures Äthylhydroberberin bildet, spricht für den Charakter dieses Körpers als einer quaternären Ammoniumbase. — Der Versuch, durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge die freie Base zu gewinnen, war nicht von Erfolg begleitet. Ich führte den Versuch in der Weise aus, dafs ich die heifse, wässerige Lösung des jodwasser-

stoffsauren Äthylhydroberberins mit der berechneten Menge Kalilauge versetzte und noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte. Durch den Zusatz der Kalilauge trat nicht die geringste Veränderung ein; das jodwasserstoffsaure Äthylhydroberberin krystallisierte unverändert aus. Ich überzeugte mich von dessen Identität durch Feststellung des Jodgehalts und des Schmelzpunktes. Das Äthylhydroberberin ist daher nach diesen Versuchen als quaternäre Ammoniumbase anzusprechen.

Zusammenstellung der Eigenschaften der Äthylammoniumbase des Hydroberberins, des Äthylhydroberberins und der Salze beider Basen.

Äthylbase des Hydroberberins: $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5OH + 4H_2O$ Sp. 163—165° C.	Äthylhydroberberin: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 4H_2O$ Sp. 240—245° C.
Hydroberberinäthylchlorid: $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl + 2^1/_2 H_2O$ Sp. 225—226° C.	Äthylhydroberberinchlorid: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO^5 . HCl + 2^1{}_2 H_2O$ Sp. 261—263° C.
Hydroberberinäthylgoldchlorid: $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl\,AuCl_3$ Sp. 180—181° C.	Äthylhydroberberingoldchlorid: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl\,AuCl_3$ Sp. 184—185° C.
Hydroberberinäthylplatinchlorid: $[C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Cl]_2\,PtCl_4$ Sp. 229—230° C.	Äthylhydroberberinplatinchlorid: $[C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HCl]_2\,PtCl_4$ Sp. 220—221° C
Jodwasserstoffsaure Äthylbase: $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5J + H_2O$ Sp. 227—228° C.	Jodwasserstoffsaures Äthylhydroberberin: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HJ$ Sp. 241—242° C.
Bromwasserstoffsaure Äthylbase: $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5Br$ Sp. 250—251° C.	Bromwasserstoffsaures Äthylhydroberberin: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HBr$ Sp. 245—246° C.
Hydroberberinäthylnitrat: $C_{20}H_{21}NO_4 . C_2H_5HNO_3 + H_2O$ Sp. 243—244° C.	Äthylhydroberberinnitrat: $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 . HNO_3 + 2H_2O$ Sp. 131—132° C.

Einwirkung von Jodlösung auf die Äthylammoniumbase des Hydroberberins und auf Äthylhydroberberin.

Das Hydroberberin geht durch die oxydierende Einwirkung von alkoholischer Jodlösung glatt in Berberinhydrojodid über.

Es war daher von Interesse, ebenfalls festzustellen, ob die Äthylammoniumbase des Hydroberberins und das hieraus darstellbare Äthylhydroberberin sich analog verhielten und in die entprechenden Berberinverbindungen übergingen.

Ich löste daher je 2 g der Äthylammoniumbase und des Äthylhydroberberins in verdünntem Alkohol auf und fügte alkoholische Jodlösung bis zur deutlichen Braunfärbung hinzu. Nach kurzer Zeit schon schieden sich aus den beiden Lösungen grünglänzende, braunrot durchscheinende Blättchen aus, wahrscheinlich aus Perjodiden der betreffenden Basen bestehend.

Ich goſs die Mutterlauge ab, wusch die Perjodide auf dem Filter mit Alkohol nach und brachte sie alsdann in konzentrierte Natriumthiosulfatlösung, um das überschüssige Jod zu entfernen.

Sowohl die Äthylammoniumbase als auch das Äthylhydroberberin zeigten nach der Behandlung mit der Natriumthiosulfatlösung eine fast weiſse Farbe, woraus ich schon den Schluſs ziehen konnte, daſs die Jodlösung in beiden Fällen nicht oxydierend eingewirkt hatte, da die Berberinverbindungen sämtlich, soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse reichen, eine ausgesprochen gelbe Farbe besitzen.

Das schwach gelbgefärbte Reaktionsprodukt der Äthylammoniumbase brachte ich auf ein Filter, wusch dasselbe mit wenig destilliertem Wasser nach, trocknete dasselbe zwischen Fliefspapier und krystallisierte es zweimal aus verdünntem Alkohol um. Ich erhielt so kleine, gelblich weiſse Prismen, die ich sammelte und zwischen Fliefspapier lufttrocken machte. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Salzes lag bei 226—227° C.; dieser Schmelzpunkt deutete bereits darauf hin, daſs die Äthylammoniumbase durch die Einwirkung der Jodlösung nur in das Hydroberberinäthyljodid übergegangen war.

Bis zum konstanten Gewicht auf 100° C. erhitzt verloren 0,3356 g 0,0122 g = 3,63 Proz. Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J + H_2O$	
H_2O 3,51 Proz.	3,63 Proz.

Von der bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrockneten Verbindung wurde eine Jodbestimmung nach Carius ausgeführt:

0,1534 g gaben 0,0731 AgJ = 25,74 Proz. Jod.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_2H_5J$	
J 25,65 Proz.	25,74 Proz.

Diese Analyse lieferte den Beweis, daſs die Äthylammoniumbase des Hydroberberins durch die Einwirkung der alkoholischen Jodlösung nur in Hydroberberinäthyljodid übergeführt, dagegen Berberinäthyljodid, wie nach dem Verhalten des Hydroberberins gegen Jod hätte erwartet werden können, dabei nicht gebildet wird. Das Äthylhydroberberin behandelte ich ebenfalls in der bei der Äthylammoniumbase beschriebenen Art und erzielte so fast vollständig weiſse, zarte Nadeln.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 239—240° C., ein Umstand, der auf jodwasserstoffsaures Äthylhydroberberin schlieſsen lieſs, was auch die Analyse bestätigte.

0,1794 g, bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0018 g = 1 Proz. H_2O.

Die Jodbestimmung wurde nach Carius ausgeführt: 0,2452 g gaben 0,1158 AgJ = 25,53 Proz. J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4HJ$.	
J 25,65 Proz.	25,53 Proz.

In beiden Fällen hat also die alkoholische Jodlösung nicht so eingewirkt, wie beim Hydroberberin; es haben sich vielmehr die entsprechenden jodwasserstoffsauren Salze der Äthylammoniumbase bez. des Äthylhydroberberins gebildet.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Handbuch
der
Anorganischen Chemie.

Unter Mitwirkung von
Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel
herausgegeben von

Dr. O. Dammer.

[15 **3 Bände.** I. Band. gr. 8°. geh. M. 20.—

Das Werk wird in drei Bänden von je ca. 50 Bogen erscheinen und im Jahre 1893 vollendet vorliegen. Das gesammte Manuskript zum III. Band befindet sich in den Händen der Verlagshandlung, das Manuskript zum II. Band (bis auf 2 Gruppen, welche demnächst eintreffen) beim Herausgeber. **Rasches Erscheinen der Schlussbände ist somit gesichert.**

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a. Harz. [2]

Säurefest, nonporöse u. solide sind die extra gewalzten Decken von

Linoleum auf Recepturtische

hellbraun mit griech. Borde, sowie [12]

Linoleum vor Recepturtische

mit bunten Dessins und griech. Borde. Beide nach Maas angefertigt.
Alleinverkauf durch die
Engl. Linoleum Agentur
44 King William Str. London E C. u. 38 Rosenbergstr. Stuttgart.

Leb. **Reptilien, Samen** etc., **Insecten, Phanerog, Cryptogamen,** richtig bestimmt.

Madagascar!

Frische **Orchideen,** auch **Riesenorch. Lissochil. gigant.** Liste fr. geg. 30 Pf. in deutschen Briefm. w. bei Bestellg. retour. Liste üb. Thiere dito. **Aloën** etc. etc. Anfrag. bitte m. Rückporto.

F. Sikora, Naturalist, Annanarivo.
Madagascar via Marseille. [11]

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert
Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in Edenkoben.

von PONCET Glashütten-Werke
BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,
Fabrik und Lager
sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.
Atelier für Emaille-Schriftmalerei
auf Glas- und Porzellangefässe. [4]
Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.
Preisverzeichnisse gratis und franco.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40
Berlin, C.

Fabrik und Lager
von
Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas,** wie alle Neuheiten.

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 3 4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die
Abgabe starkwirkender Arzneimittel
mit erläuternden Anmerkungen
Preis 30 Pf.

Arzneimittel
welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich
(Pharmacopoea Germanica, editio III.) nicht enthalten sind.
Preis 6.25 Mk.

Tabellarische Auszüge
aus dem
Arzneibuch für das Deutsche Reich,
von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch
von **Th. Pusch.**
Preis: je 50 Pfg.
(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen
zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe
Preis 15 Pfg.

Tabelle
enthaltend die
grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.
Preis 25 Pfg.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230 Heft 5.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 23. August 1892.

INHALT.

Seite

B. Grützner, Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats 321
Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Breslau.

G. Baumert, Über Bestimmung von Glycerin im Weine . . . 324
Mitteilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

E. Tavel und **A. Tschirch**, Über das Jodtrichlorid 331
Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Bern.

A. Starting, Notiz über Benzoësäuredarstellung 342

F. A. Flückiger, Über die Verbreitung der Alkaloïde in den Strychnosarten 343

B. Kosmann, Über die Abhandlung von W. Kubel: „Über die Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd“ 352

E. Vinassa, Untersuchungen von Safran und sogenannten Safransurrogaten 353

Eingegangene Beiträge.

F. W. Semmler, Über das ätherische Öl des Knoblauchs (Allium sativum).

F. W. Semmler, Über das ätherische Öl der Küchenzwiebel (Allium cepa).

A. Partheil, Über Cytisin und Ulexin.

J. Klein, Über das Santonin.

H. Beckurts, Über den Alcaloidgehalt der Rinde von Strychnos nux vomica und der Samen von Strychnos potatorum L. fil.

H. Beckurts und **C. Hartwich**, Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnis der Cacaobohnen.

J. E. Gerock und **F. J. Skippari**, Über dem Sitz der Alcaloide in Strychnossamen.

O. Hiller-Bombien, Beiträge zur Kenntnis der Geoffrayarinden.

W. Aldolphi, Beiträge zur Kenntnis der Chebulinsäure.

(Geschlossen den 15. August 1892.)

Druckfehlerberichtigung: S. 69 u. f. lies statt W. Brüche **Franz Brüche**

Anzeigen.

Aechtes Vogesen-Kirschwasser-Brombeeren,
billigst in jeder Quantität,
bei **R. Ixenschmidt**, Apoth.,
Weiler, Unter-Elsass. [1731

Einwickelpapiere,
eieg. Farben, 5 Ko. frei *M* 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch**

Rhein- u. Moselweine,
eigenes Wachstum.

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Soeben erschien:

Lehrbuch
der
Niederen Kryptogamen.
Mit besonderer Berücksichtigung
derjenigen Arten, die für den Menschen von Bedeutung sind oder im Haushalte der Natur eine hervorragende Rolle spielen.

[17] Von **Prof. Dr. Friedr. Ludwig.**

Mit 13 Figuren in etwa 130 Einzelbildern. gr. 8. geh. M. 14.—

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats

von Dr. Bruno Grützner.

(Eingegangen den 10. V. 1892.)

K. Seubert[1]), welcher die Vorschrift des deutschen Arzneibuchs für die maßanalytische Gehaltsbestimmung von *Ferrum pulveratum*, *Ferrum reductum* und *Ferrum carbonicum saccharatum* eingehend experimentell studiert hat und zu dem Ergebnis gelangte, daß die Vorschrift des Arzneibuches zur jodometrischen Gehaltsbestimmung unbrauchbar ist, wirft am Schluß seiner Betrachtungen die Frage auf, ob es nicht einfacher wäre, für *Ferrum pulveratum* und *Ferrum reductum* wieder zur Chamäleon-Methode zurückzukehren, da hier doch zunächst Oxydulsalz-Lösungen erhalten würden, die in jedem Falle mit Permanganat austitriert werden müßten.

In der That lag gar keine Veranlassung vor, die Methode der 2. Auflage der Pharmacopöe aufzugeben und statt der rasch ausführbaren und scharfe Resultate gebenden Permanganat-Bestimmung die Ausführung der Operation auf dem umständlichen und zeitraubenden Wege der Jodometrie vorzuschreiben. Der Grund der Ausmerzung der Kaliumpermanganat-Lösung als Massflüssigkeit dürfte vielleicht darin zu suchen sein, daß dieselbe für wenig titerbeständig gehalten wird.

Nachdem schon Thümmel[2]) in seinen Bemerkungen zu dem Arzneibuch für das Deutsche Reich auf diesen Irrtum aufmerksam gemacht hatte, wurden gleichzeitig von mir direkte Versuche eingeleitet, um den Grad der Haltbarkeit einer Kaliumpermanganat-Lösung verschiedener Konzentration zu ermitteln.

Mittels ausgekochten Wassers wurden Permanganat-Lösungen in einer Stärke dargestellt, wie sie in der Maßanalyse am vorteilhaftesten Verwendung finden und zwar im Verhältnis von 3 g und

[1]) Arch. d. Pharm. Band 230. 2. 1892.
[2]) Pharm. Ztg. 1890, Nr. 66 und 67.

1 g zum Liter. Die Aufbewahrung geschah in Glasstöpselflaschen, zum Schutz gegen atmosphärischen Staub mit Pergamentpapier überbunden und 2. in Flaschen mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen, welche nach Art der Spritzflaschen eingerichtet, das Ausfliefsen der Flüssigkeit ohne Öffnung des Stöpsels gestatten. Die Lösungen wurden während der Dauer ihrer Aufbewahrung einesteils dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, anderenteils vor Lichtzutritt geschützt und alle Monate auf ihren Gehalt mit jedesmal frisch bereiteter $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäurelösung geprüft.

Die dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesene Lösung 1 : 1000 hatte sich ein Jahr lang unverändert gehalten, nach $1^1/_2$ Jahren zeigte der Kaliumpermanganat-Gehalt eine Abnahme von 2,61 Proz. Im geschwärzten Glase war nach $1^1/_2$ Jahren eine Gehaltsabnahme von nur 0,94 Proz. zu konstatieren. Noch günstiger war das Resultat bei der stärkeren Lösung 3 : 1000. Hier war sowohl in dem geschwärzten Gefäfs, als auch in der dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt gewesenen Glasstöpselflasche der Gehalt während $1^1/_2$ Jahren der gleiche geblieben. Die in Spritzflaschen aufbewahrten Lösungen verhielten sich genau so, wie die der Glasstöpselflaschen.

Es besitzt mithin eine vor Staub und Lichtzutritt aufbewahrte 0,3prozentige Permanganat-Lösung eine grofse Haltbarkeit. Die Titerstellung mittels Ferroammonsulfat ist eine sehr einfache und schnell ausführbare, zudem die Anwendung eines Indikators unnötig. Es ist daher zu bedauern, dafs Kaliumpermanganat als Mafsflüssigkeit keine Aufnahme in das Deutsche Arzneibuch gefunden hat.

Diese Abneigung ist wohl auch Veranlassung gewesen, die recht notwendige Prüfung des *Ferrum sulfuricum* auf seinen Eisengehalt zu streichen. Man unterliefs sie, weil es in diesem Falle doch abenteuerlich erschienen wäre, wenn man auch hier die von der Pharmacopöe ausschliefslich beliebte Methode der Eisenbestimmung hätte anwenden wollen.

Bei Feststellung des Gehaltes an metallischem Eisen im *Ferrum reductum* kann man nach der Behandlung mit Mercurichlorid und absetzen lassen, einen Teil abpipettieren und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort mit Permanganat-Lösung mafsanalytisch vorgehen. Nicht zu vergessen ist jedoch, dafs die vom Arzneibuch vorgeschriebene Menge Quecksilberchlorid zur Auflösung des Eisens viel zu niedrig bemessen ist, da sie nur ausreicht, höchstens 51,6 Proz.

metallisches Eisen zu finden. Warnecke,[1]) welcher wohl zuerst hierauf aufmerksam machte, giebt folgende Anweisung: 1 *g Ferrum reductum* mit 5 *g* Quecksilberchlorid und 50 ccm Wasser unter Luftabschluſs im Wasserbad erwärmt etc.

In dem von Vulpius und Holdermann herausgegebenen Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich findet sich die Angabe, daſs man die Behandlung des *Ferrum reductum* mit Quecksilberchlorid unterlassen und dafür 0,25 g des Präparates unmittelbar in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure aufnehmen, mit Permanganat oxydieren, dann die Jodausscheidung bewirken und mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat ihrer Gröfse nach bestimmen kann.

Ich unterzog drei Sorten *Ferrum reductum* verschiedener Güte vergleichenden Analysen, indem ich den Gehalt an metallischem Eisen nach dem Behandeln mit Quecksilberchlorid direkt durch Titrieren mit genau eingestellter Permanganat-Lösung und nach dem von Vulpius und Holdermann angegebenen Verfahren feststellte. Der Gesamt-Eisengehalt wurde nach dem Auflösen in Salzsäure und Oxydieren durch Fällen mit Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt.

Probe I. mittels $HgCl_2$:
90,52 % Fe, nach V. & H. 95,53 % Fe, gew.-anal. 97,51 % Fe.
Probe II. mittels $HgCl_2$:
73,83 % Fe, nach V. & H. 93,41 % Fe, gew.-anal. 94,57 % Fe.
Probe III. mittels $HgCl_2$:
5,13 % Fe, nach V. & H. 48,79 % Fe, gew.-anal. 74.62 % Fe.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf *Ferrum reductum* in der Kälte nur sehr träge ein; die Wasserstoffgas-Entwickelung ist bei Beobachtung der von Vulpius und Holdermann angegebenen Mengenverhältnisse so schwach, daſs die Auflösung ohne Gefahr in einem genügend groſsen Kölbchen bei geschlossenem Bunsenschen Ventil vorgenommen werden konnte. Mit dem Aufhören der Wasserstoff-Entwickelung war auch bis auf einzelne Kohlepartikelchen vollständige Lösung eingetreten. Hierzu waren bei Probe III fast 24 Std. erforderlich. Für das Resultat war es gleichgiltig, ob die Behandlung des *Ferrum reductum* in der Kälte, oder zur Beschleunigung des Prozesses in der Wärme vorgenommen wurde.

Aus obiger Zusammenstellung erhellt, daſs der Prozentgehalt an thatsächlich vorhandenem reduzierten Eisen nach der Methode von

[1]) Pharm. Ztg. 22, 91.

Vulpius und Holdermann um so höher ausfällt, je weniger das Präparat metallisches Eisen enthält, da die verdünnte Schwefelsäure nicht nur dieses, sondern auch Eisenoxyduloxyd auflöst. Das vereinfachte Verfahren führt demnach zu falschen Resultaten. Es erscheint überhaupt unerfindlich, warum man die vortreffliche, von Apotheker O. Willner[1]) in Stockholm herrührende und leicht ausführbare, bewährte Methode der Bestimmung des Eisens im *Ferrum reductum* aufgeben konnte.

Die zum Einstellen der Permanganat-Lösung gern benützte $^1/_{10}$-Normal-Oxalsäure-Lösung hielt sich bei Abschluſs von Licht und Staub fünf Monate unverändert. Ein Jahr alt, zeigte der Oxalsäure-Gehalt eine Abnahme von 2.85 Proz.

Die Untersuchungen über die Haltbarkeit von $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat-Lösungen erstrecken sich nur auf den Zeitraum von 6 Monaten. Während dieser Zeit war keine Gehaltsabnahme wahrzunehmen. Es scheint jedoch, als ob sich die Lösung in geschwärztem Gefäſs besser hält, als die der Einwirkung des Tageslichts ausgesetzte, da letztere Lösung nach vier Monaten beginnende Schimmelbildung zeigte. Der Gehalt an Natriumthiosulfat war der gleiche geblieben.

Mitteilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

Über Bestimmung von Glycerin im Wein.

Von G. Baumert.

(Eingegangen den 16. V. 1892.)

Für die im vorigen Herbste hier abgehaltene 64. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte hatte ich einen Vortrag angekündigt, der aus Mangel an Zeit von der Tagesordnung abgesetzt werden muſste. Ich bezweckte damit, den sich mit Untersuchung von Nahrungs- und Genuſsmitteln befassenden Fachgenossen einen die Frage der Glycerinbestimmung betreffenden Vorschlag zu machen, den ich hiermit folgen lasse.

---

[1]) Pharm. Ztg. 1880, Seite 705.

Dafs die, 1884 von der Kommission zur Beratung einheitlicher Methoden für die Analyse des Weines vereinbarte Glycerinbestimmung viel zu wünschen übrig läfst, darf hier wohl als genügend bekannt vorausgesetzt werden. Auch liegt es nicht in meiner Absicht, an dieser Stelle auf die, von verschiedenen Seiten zur Verbesserung dieser Methode gemachten Vorschläge einzugehen, soweit sie im Prinzip mit jener Methode selbst übereinstimmen, die bekanntlich darauf hinausgeht, das Glycerin auf extraktivem Wege aus dem mit Kalkmilch und Sand eingedampften Weine in eine möglichst reine alkoholisch ätherische Lösung überzuführen, letztere dann verdunsten zu lassen und den Rückstand schliefslich zu trocknen und zu wägen.

Der Hauptfehler dieser Methode und ihrer auf dem gleichen Prinzipe beruhenden Modifikationen ist der, dafs es bis jetzt nicht gelungen ist und voraussichtlich auch nicht gelingen wird, das Glycerin von anderen, in Äther-Alkohol ebenfalls löslichen Weinbestandteilen quantitativ zu trennen, so dafs man schliefslich nur reines Glycerin zur Wägung bringt.

Sieht man sich aber nach einer anderen Möglichkeit um, das Glycerin von anderen Weinbestandteilen zu scheiden, so wird man von vornherein nicht im Zweifel darüber sein, dafs nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen eine andere, als die extraktive Methode zur Abscheidung des Glycerins aus Wein und dergl. nur auf die Flüchtigkeit der eben genannten Substanz gegründet werden kann.

Allerdings erhält man hierbei das Glycerin zunächst wieder in Mischung mit anderen (flüchtigen) Weinbestandteilen, es bieten sich aber in diesem Falle zwei Möglichkeiten, das in einem Weindestillate enthaltene Glycerin von Alkohol und sonstigen flüchtigen Weinbestandteilen zu trennen bezw. es neben diesen zu bestimmen.

Erwägungen dieser Art veranlafsten mich, Herrn Apotheker F. Schaumann, der sich 1890/91 unter meiner Leitung mit Untersuchung von Nahrungs- und Genufsmitteln beschäftigte, einige Versuche[1]) zur Bestimmung des Glycerins in der angedeuteten Richtung vorzuschlagen.

[1]) Vergl. F. Schaumann: Bestimmung von Glycerin im Wein nebst Notizen über sächsisch-thüringische Weine. Inauguraldissertation Erlangen 1891 und Zeitschrift für Naturwissenschaften Bd. 64. Halle a. S. 1891. —

Bekanntlich giebt es zwei Möglichkeiten, das Glycerin zu destillieren: entweder im Luft verdünntem Raume oder unter gewöhnlichem Druck mit Hilfe gespannter bezw. überhitzter Wasserdämpfe.

Den ersteren Weg hat bereits Graf Törring[1]) beschritten und einen Apparat konstruiert, mittels dessen das Glycerin aus Wein und Bier bei vermindertem Luftdruck abdestilliert werden kann. Dieses Verfahren scheint aber nicht so einfach zu sein, als man vielleicht glaubt: die Destillation mufs, nachdem der abgekühlte Apparat wieder mit Wasser beschickt ist, wiederholt werden, weil das Glycerin bei einmaliger Destillation nicht quantitativ übergeht.

Da der erwähnte Apparat nicht zur Verfügung stand und zu hoffen war, dafs sich das gleiche Ziel auf einem einfacheren Wege würde erreichen lassen, so hat Herr Schaumann das Graf Törring'sche Verfahren nicht mit in den Kreis seiner Untersuchungen hineingezogen, sondern das Glycerin direkt aus Wein mittels überhitzten Wasserdampfes abzuscheiden versucht.

Ich übergehe an dieser Stelle die Mifserfolge, welche bei den ersten derartigen Versuchen und bei Benutzung gebräuchlicher Destillationsgefäfse zu verzeichnen waren, um sogleich einige Angaben über den Apparat zu machen, der sich schliefslich als brauchbar erwies und mit dessen zweckentsprechender und zugleich handlicher Herstellung die Firma Max Kaehler und Martini in Berlin beschäftigt ist.

Das Destillationsgefäfs ist im Wesentlichen eine U-Röhre, deren weiterer Schenkel einen, das Überspritzen des heftig bewegten Röhreninhalts verhindernden, birnförmigen Aufsatz trägt, der in einen Liebig'schen Kühler mündet. Der engere Schenkel des Destillationsgefäfses, welches, beiläufig bemerkt, mit einem aus Asbestpappe hergestellten cylindrischen Luftbade umgeben wird, ist mit dem Dampfüberhitzer verbunden, d. h. mit einem zu einer konischen Spirale aufgewundenen und mit einem Eisenblechmantel umgebenen eisernen Rohre, welches von einem kräftigen Brenner erhitzt und von dem in einem beliebigen Dampfentwickler erzeugten Wasserdampfe durchströmt wird.

Um mittels dieses Apparates das Glycerin aus Wein abzuscheiden, dampft man 50 oder 100 ccm davon in einer Schale mit 1 bis 2 g gefälltem reinen Calciumkarbonat auf etwa die Hälfte ein

[1]) Zeitschrift f. angewandte Chemie 1889, 362.

und spült den auf diese Weise entgeisteten und neutralisierten Rückstand in den weiteren Schenkel des U-förmigen Destillationsgefäfses.

Nachdem letzteres mittels des Luftbades soweit erhitzt ist, dafs sich im oberen Teile Wassertropfen kondensieren, läfst man den überhitzten Dampf eintreten und sammelt das Destillat in einem 200 ccm-Kolben.

Dasselbe stellt eine reine, wässerige, aber noch weinartig riechende Flüssigkeit dar, in welcher die Bestimmung des Glycerins vorzunehmen ist.

Ich komme hier an die zweite Hauptfrage, die Herr Schaumann experimentell bearbeitet hat, nämlich die, wie man den Glyceringehalt so verdünnter wässeriger Lösungen am genauesten bestimmen kann?

Graf Törring (l. c.) bevorzugte zur Bestimmung des Glycerins in den nach seiner Vacuumdestillationsmethode erhaltenen Destillaten das Verfahren von Diez[1]), bei dem das Glycerin durch Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge gefällt und nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen schliefslich als Glycerinbenzoat zur Wägung gebracht wird. Nach den diesseits und auch anderweitig gemachten Erfahrungen aber hat die Diez'sche Methode die anfangs auf sie gesetzten Hoffnungen nicht erfüllt.

Dagegen ist es nicht ausgeschlossen, dafs man den Glyceringehalt der Weindestillate in den durch Eindampfen genügend konzentrierten Flüssigkeiten auf optischem Wege, durch Bestimmung des Brechungsexponenten,[2]) oder durch das spez. Gewicht unter Zuhilfenahme von Tabellen[3]) ermitteln kann, da jetzt wohl als feststehend anzunehmen ist, dafs man wässerige Glycerinlösungen bis zu einer Konzentration von ca. 50 Proz. eindunsten kann, ohne Verluste durch Verflüchtigung von Glycerin zu erleiden.

Man kann aber auch das Glycerin direkt in dem (200 ccm betragenden) Destillate bestimmen und zwar entweder nach der Me-

---

[1]) Zeitschrift f. physikal. Chemie 11. 472.

[2]) Bereits von Scalweit für die Glycerinlösungen aus dem alten Verfahren in Vorschlag gebracht. Repertorium der analytischen Chemie 6. 183.

[3]) Vergl. z. B. Lenz, Zeitschrift f. analyt. Chemie.

thode von Benedikt-Zsigmondi[1]) oder nach derjenigen von Planchon[2]) unter denen die erstere insofern einen Vorzug besitzt, als sie, wie gleich gezeigt werden soll, keine so hohen Anforderungen an den Reinheitsgrad der betreffenden Glycerinlösungen — hier also an die Weindestillate — stellt, als die Planchon'sche Methode, die aber ihrerseits vor jener wieder den Vorzug gröfserer Einfachheit hat.

Das Benedikt-Zsigmondi'sche Verfahren beruht auf der Thatsache, das das Glycerin in stark alkalischer Lösung im Sinne der Gleichung:

$$C_3 H_8 O_3 + 6 O. = C_2 H_2 O_4 + CO_2 + 3 H_2O$$

zu Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser oxydiert wird. Mithin braucht die Flüssigkeit, in der man das Glycerin bestimmen will, in diesem Falle nur von solchen Beimengungen frei zu sein, welche unter den angegebenen Bedingungen Oxalsäure liefern: eine Voraussetzung, welche für die Weindestillate zutrifft.

Zur Bestimmung des Glyceringehaltes nach Benedikt-Zsigmondi empfiehlt Herr Schaumann folgende Arbeitsweise, durch die man Schwierigkeiten umgeht, mit denen z. B. Grünwald[3]) bei Prüfung des in Rede stehenden Verfahrens zu kämpfen hatte.

Das 200 ccm betragende, etwa 0,2—0,5 Glycerin enthaltende Destillat aus 50 oder 100 ccm Wein wird mit 10—12 g Ätzkali, welches oxalsäurefrei befunden ist, versetzt und nach erfolgter Lösung und Abkühlung mit soviel kaltgesättigter Permanganatlösung vermischt, bis bleibend rotviolette Färbung einen Überschufs des Oxydationsmittels anzeigt.

Alsdann erhitzt man das Gemisch auf einer Asbestpappe langsam zum Kochen und leitet nach etwa ½ Stunde einen Strom von Schwefeldioxyd — nach Thiele[4]) aus Natriumdisulfitlösung und Schwefelsäure entwickelt — ein, bis nicht blos die Flüssigkeit entfärbt, sondern auch der schlammige Manganniederschlag wieder gelöst ist, der sich während des Erhitzens der Flüssigkeit ausgeschieden hatte.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 9. 975 (1885.)
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 28. 356.
[3]) Inaugural-Dissertation. Jena. 1889.
[4]) Liebig's Annalen 253, 243.

Man setzt nun conz. Essigsäure zu, erhitzt, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd vollständig verschwunden ist und fügt zu der noch heifsen Flüssigkeit Chlorkalciumlösung hinzu.

Während des Erkaltens scheidet sich nun ein Gemenge von Calciumoxalat und Calciumsulfat ab, welches man, nachdem die überstehende Flüssigkeit geklärt ist, auf einem Asbestfilter sammelt und mit heifsem Wasser auswäscht, bis die Waschflüssigkeit, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, einige Tropfen Permanganatlösung (1 : 1000) nicht mehr entfärbt.

Der Niederschlag wird dann sammt dem Asbest in eine Porzellanschale gespült und nach Zusatz von reiner verdünnter Schwefelsäure bei Kochhitze mit einer Permanganatlösung titriert, welche auf Normal-Oxalsäure eingestellt ist.

Den Oxalsäuretiter der Permanganatlösung rechnet man auf Glycerin um, unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs (nach Gleichung auf Seite 328) 90 Teile Oxalsäure 92 Teilen Glycerin entsprechen.

Herr Schaumann hat nach dieser Methode 16 Lösungen mit bekanntem Gehalt an Reinglycerin[1]) analysiert und gut übereinstimmende Resultate erhalten, wie z. B.

Angewandte Menge Reinglycerin	Verbrauchte Menge Permanganat[2])	Gefundene Menge Glycerin
g	ccm	g
0.1740	20.2	0.1697
0.2564	29.7	0.2495
0.2970	35.2	0.2957
0.4832	57.3	0.4813

Einfacher als das vorstehend beschriebene Benedikt-Zsigmondi'sche Verfahren ist die Methode von Planchon, sie setzt aber Glycerinlösungen — Weindestillate — voraus, welche von oxydierbaren Beimengungen vollständig frei sind; denn diese Methode besteht darin, dafs das Glycerin in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat zu Wasser und Kohlensäure oxydiert wird, welche letztere man in der üblichen

[1]) Der Gehalt an Reinglycerin in dem, zur Herstellung obiger Lösungen benutzten, käuflichen *Glycerinum purissimum* wurde 1. durch das spez. Gew. (1,2345 bei 14° C.), 2. durch Elementaranalyse (34,03 Proz. C.) und 3. durch die von Herrn Prof. Dr. Dorn hier freundlichst ausgeführte Bestimmung des Brechungsexponenten (1,4567 bei 21° C. und gelbem Licht) im Mittel zu 87 Proz. gefunden.

[2]) 1 ccm obiger Permanganatlösung = 0.0084 g Glycerin.

Weise — Absorption wie bei Elementaranalysen — gewichtsanalytisch bestimmt und auf Glycerin umrechnet.

Die diesen Vorgang veranschaulichende Formel

$3C^3H^8O^3 + 14\,KMnO^4 + 7H^2SO^4 = 9CO^2 + 19H^2O + 7K^2SO^4 + 14MnO^2$

zeigt, dafs man einen grofsen Überschufs von Permanganat anwenden mufs und dafs je 132 Teile der gefundenen Kohlensäure 92 Teilen vorhanden gewesenen Glycerins entsprechen.

Da $\frac{92}{132} = 0.6969$ . . . . . so erhält man die gesuchte Menge Glycerin, wenn man die gefundene Menge Kohlensäure mit 0.697 multipliziert.

Bei Prüfung dieser Methode ist Grünwald (l. c.) ebenfalls auf Schwierigkeiten gestofsen, die im wesentlichen darin bestanden, dafs die aus dem kochenden Oxydationsgemisch sich entwickelnden Wasserdämpfe nicht genügend zurückgehalten werden konnten, in Folge dessen die Trockenapparate schnell unbrauchbar wurden.

Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man die Dämpfe aus dem Zersetzungskolben erst durch ein aufrecht gebogenes, als Rückflufskühler wirkendes Rohr in einen leeren, nötigenfalls in kaltes Wasser eingesenkten Kolben eintreten läfst, an den sich dann die Trocken- und Absorptionsapparate in bekannter Weise anschliefsen.

Nach Beendigung der Operation wird, wie bei Kohlensäurebestimmungen, ein kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat hindurchsaugt.

Die Resultate, die Herr Schaumann mit dem Planchon'schen Verfahren erhielt, sind nicht so gut, wie die nach der Methode von Benedikt-Zsigmondi. Der Grund liegt aber wahrscheinlich nur in der Ausführung der betreffenden Versuche oder in einer noch vorhandenen kleinen Mangelhaftigkeit des Apparates, der sich noch beseitigen lassen dürfte. Jedenfalls verdient das Planchon'sche Verfahren wegen seiner Einfachheit vorläufig noch volle Beachtung für den hier in Rede stehenden Zweck.

Sollte der in dieser Mitteilung gemachte Vorschlag zur Abscheidung des Glycerins aus Wein und dergl. einer weiteren Prüfung von fachmännischer Seite für wert befunden und bestätigt werden, so würde die Bestimmung des Glycerins im Wein auf eine, der Bestimmung der flüchtigen Säure analoge und auch nur wenig umständlichere Operation zurückgeführt sein.

Leider war es bis jetzt nicht möglich, beide Methoden einander so weit zu nähern, dafs auch die Endbestimmung des Glycerins im Destillate, wie diejenige der Säuren, auf titrimetrischem Wege erfolgen kann.

Arbeiten aus dem pharmaceut. Institut der Universität Bern.

Über das Jodtrichlorid

von E. Tavel und A. Tschirch.

(Eingegangen den 22. Mai 1892.)

Die günstigen Ergebnisse, die man neuerdings, auch hier in Bern, bei Verwendung des zuerst von C. Langenbuch empfohlenen Jodtrichlorid als Antiseptikum, besonders in der Ophtalmologie und in der Ohrenheilkunde (Trautmann, deutsch. med. Wochenschr. 1891, S. 911) erzielt hat, einerseits, andererseits die Thatsache, dafs das Jodtrichlorid des Handels, welches für gewöhnlich zur Verwendung kommt, niemals reines Jodtrichlorid ist, veranlafsten uns, der Frage näher zu treten, wie sich das Verhältnis der Wirkung chemisch reinen Jodtrichlorids zu der seiner Constituenten und Umsetzungsprodukte stellt.

Über die antiseptischen Eigenschaften des Jodtrichlorids sind wir durch die Arbeit von Otto Riedel, Versuche über die desinfizierenden und antiseptischen Eigenschaften des Jodtrichlorids etc. (Arbeit aus dem kais. Gesundheitsamte 1887, II S. 466) im Allgemeinen unterrichtet worden, der die Wirkung des Jodtrichlorids auf Milzbrandsporen, Heubazillensporen und Gartenerdesporen (?) — auf sporenfreien Milzbrand, Staphylococcus aureus, den Staphylococcus der Osteomyelitis und andere studierte und zu dem Resultate kam, dafs das Jodtrichlorid in wässeriger Lösung ein wirksames Desinfektionsmittel ist und selbst in grofser Verdünnung noch auf Sporenmaterial in kurzer Zeit abtötend einwirkt, dafs gegenüber sporenfreiem Material eine 0,1 Proz. Lösung von Jodtrichlorid in Wasser einer 2 Proz. Karbollösung aequivalent ist und dafs bei Jodtrichlorid (im Gegensatz zu Sublimat und Karbol-

säure) bei intravenöser, intraperitonealer und subkutaner Einverleibung keinerlei Vergiftungserscheinungen beobachtet werden konnten. In seiner zusammenfassenden Studie über Desinfektion, Desinfektionsmittel und Desinfektionsmethoden hat alsdann Behring auch das Jodtrichlorid in den Kreis seiner Betrachtung gezogen (Zeitschr. für Hygiene IX, 1890 S. 452). Auch er konstatiert die hohe desinfizierende Kraft dieses Mittels und kommt zu dem Resultate, dafs das Jodtrichlorid „die hervorragende Desinfektionskraft der freien Halogene Chlor und Jod in sich vereinige, ohne deren Nachteile zu teilen." Aus den Immunisierungsversuchen von Behring und Wernicke wissen wir ferner, dafs Jodtrichlorid ein vorzügliches Abschwächungsmittel ist. Zeitschrift für Hygiene, Bd. XII, 1892, S. 10 u. 45.

Ist nun das Jodtrichlorid, wie es in den Handel kommt, wirklich reines Jodtrichlorid? Wir haben eine ganze Reihe von Handelsprodukten untersucht, aber nur bei einem einzigen Lieferanten wirklich reines Jodtrichlorid erhalten. Die Mehrzahl der Handelsprodukte enthielt zwar einen verhältnismäfsig grofsen Prozentgehalt Jodtrichlorid, aber schon die mehr oder weniger braune Farbe — reines Jodtrichlorid ist lebhaft orangegelb — zeigte, dafs Jodmonochlorid beigemengt war. Der Grund ist klar. Jodtrichlorid ist eben nur in zugeschmolzenen Glasröhren haltbar und zersetzt sich an der Luft relativ rasch, sehr schnell in feuchter und warmer, langsam in trockener und kalter Luft. Die gelbe Farbe geht mehr und mehr in braun über. Schon hieraus folgt, dafs Wasser zersetzend auf den Körper einwirkt. In der That zeigt denn auch der Versuch, dafs eine wässerige Lösung von Jodtrichlorid überhaupt nicht existiert, sondern dafs sich das Salz nach der Formel $4\ JCl_3 + 5\ H_2O = 10\ HCl + 2JCl + J_2O_5$ in Salzsäure, Jodsäure und Jodmonochlorid zersetzt. Diese Zersetzung findet nicht etwa erst nach längerem Stehen, sondern sofort nach Auflösung der völlig reinen Verbindung statt.

Wir haben das Jodtrichlorid in der Weise bereitet, dafs wir in eine geräumige Retorte eine beliebige Menge Jod brachten, alsdann durch den Tubus einen Strom vorher sorgfältig getrockneten Chlorgases einleiteten und unter fortwährendem Zuleiten von Chlor das Jod langsam erhitzten. Sorgt man dafür, dafs immer ein Überschufs von Chlor vorhanden ist, so sublimiert beim Erhitzen des Bodens

der Retorte das Jodtrichlorid in orangegelben Krystallrosetten in den Retortenhals und es bereitet keinerlei Schwierigkeiten, dasselbe im Chlorstrome in Glasröhren überzutreiben, die, sofort zugeschmolzen, nunmehr die Verbindung beliebig lange aufzubewahren erlauben. Ist das Wetter kalt und trocken, so ist eine solche Vorsicht nicht einmal nötig, alsdann löst sich dies sublimierte Jodtrichlorid in zusammenhängenden Stückchen leicht von der Retortenwand ab und kann in Gläser gebracht werden, die bei Luftzutritt zugeschmolzen werden können.

Dafs auch hierbei zunächst Jodmonochlorid entsteht, sieht man schon daraus, dafs bei Jodüberschufs immer zunächst braunes Monochlorid entsteht, das erst allmälich in das orangegelbe Trichlorid übergeht. An feuchter Luft zerfliefst das Jodtrichlorid zu einer braunen Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen kleine braune Krystalle von Jodmonochlorid anschiessen.

Löst man nun von dem reinen, frisch dargestellten oder in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrten Jodtrichlorid etwas in Wasser — die Verbindung löst sich darin sehr leicht — so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, in der freies Chlor weder durch den Geruch noch durch die Bleichung darüber gehaltenen Lakmuspapieres, noch freies Jod (durch zugesetzte Stärke bezw. durch Schütteln mit Chloroform) sich nachweisen läfst; dagegen zeigt Silbernitrat (durch Entstehung eines copiösen Niederschlages) die Anwesenheit von Salzsäure an. Die Flüssigkeit reagiert dann aber auch stark sauer. Ebenso läfst sich durch Morphin und Chloroform Jodsäure nachweisen: das Chloroform wird sofort violett. Da sowohl Jodtrichlorid wie Jodmonochlorid Jod aus Jodalkalien frei macht, so tritt bei Zusatz von Jodkali-Stärke sofort eine Bläuung ein.

Selbst die frisch bereitete Lösung des Jodtrichlorids enthält demnach entweder gar keine, oder doch nur sehr geringe Mengen dieser Verbindung und besteht vielmehr aus Jodmonochlorid, Jodsäure und Salzsäure.

Da diese Zersetzung stets eintritt und auch freies Chlor sie nicht hindert, so verschlägt es also nichts, wenn man an Stelle des chemisch reinen Jodtrichlorids das mehr oder weniger grofse Mengen Monochlorid enthaltende Handelsprodukt verwendet.

Unter Zugrundelegung dieser Versuchsergebnisse haben wir nun die antiseptische Wirkung des chemisch reinen Jodtrichlorids in

frisch bereiteter wässriger Lösung mit der einer Lösung des aus Trichlorid dargestellten Jodmonochlorids verglichen. Gleichzeitig aber, um einen Mafsstab für die antiseptische Wirkung der bei der Zersetzung entstehenden anderen Verbindungen — Jodsäure und Salzsäure — zu gewinnen, auch diese in den Kreis der Untersuchung gezogen und endlich mit demselben Bakterienmaterial die Wirkung des Chlors und Jods in wässriger Lösung geprüft.

Um einwurfsfreie Ergebnisse zu erzielen, sind Lösungen gleicher Konzentration verwendet worden: 1 : 500, 1 : 1000, 1 : 2000, nur das Jod wurde in wässriger Lösung 1 : 5520 benutzt, da es sich, ohne Zusatz anderer Substanzen, reichlicher in Wasser nicht löst. Das Chlorwasser ist frisch bereitet (nicht älter als 2 Stunden) zur Verwendung gelangt. Es war völlig frei von Salzsäure. Das Jodwasser ist ebenfalls in frisch bereiteter Lösung angewendet worden. Das Jod wurde zuvor wiederholt umkrystallisiert, resublimiert und durch wiederholtes Schütteln mit Wasser von jeder Spur anhängender Jodwasserstoffsäure befreit.

Um bei den bakteriologischen Versuchen ganz sicher zu gehen, dafs die Einwirkungen der Lösungen von Jodtrichlorid bezw. Monochlorid, von Chlor, Jod und Salzsäure nur die im Versuche beabsichtigte Zeit (1 und 5 Minuten, $^1/_2$, 1, 2 Stunden) gedauert, wurden diese Substanzen stets, nachdem sie die gewünschte Zeit eingewirkt hatten, durch eine sterilisierte Lösung von Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) 1 : 1000 zerstört bezw. in bakteriologisch unwirksame oder gasförmige Körper übergeführt, nach den Formeln:

für Jodmonochlorid: $2\,JCl + 4\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + 2\,NaCl + 2\,Na_2S_4O_6$

für Chlor: $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,Cl = Na_2S_4O_6 + 2\,NaCl$

für Jod: $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$

für Salzsäure: $Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + S + H_2O$.

Von der $1^0/_{00}$ Thiosulfatlösung wurden stets 10 Tropfen mit 10 ccm Wasser verdünnt angewendet. Diese Lösung besitzt, wie ein Kontrollversuch zeigte, keinerlei antiseptische Eigenschaften.

Die bakteriologischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Wield aus Edinburg unter unserer Leitung ausgeführt.

Unter der Gruppe der Staphylococcen wurde der Citreus wegen seiner schon früher festgestellten grofsen Widerstandsfähigkeit gegen die Antiseptica gewählt (Viquat, Inaugural-Diss. 1889. Bern).

Als Repräsentant der nicht sporenbildenden Bazillen wurde der Bac. pyocyaneus, der an seiner Farbstoffbildung leicht zu erkennen ist, genommen.

Obgleich die Milzbrandsporen weitaus nicht die resistentesten sind, wählten wir dieselben, weil sie als Typus der sporenbildenden Bazillen gelten.

Die Versuche wurden folgenderweise ausgeführt:

Die im pharmakologischen Laboratorium ganz frisch vorbereiteten und titrierten Lösungen wurden ins bakteriologische Laboratorium gebracht, dann mit destilliertem Wasser nach der Formel $x = \frac{a - b}{b}$ auf die gewünschte Verdünnung gebracht.

x = Wasserzusatz für 1 cmm der titrierten Lösung, um die gewünschte Verdünnung zu erreichen.

a = wirklicher Gehalt.

b = gewünschter Gehalt.

Als Proben wurden kleine viereckige Fliefspapierstückchen von ungefähr 5 mm Seite gebraucht, die nach Sterilisation im Trockenschrank in einer Agarkulturaufschwemmung einige Zeit lagen, auf einem sterilisierten Drahtnetz eingetrocknet und kurze Zeit darauf (2—3 Stunden nachher) zu den Versuchen verwandt wurden.

Die Proben wurden in einer Glasdose von 50 cub. cm Inhalt in die zu prüfende Lösung eingelegt.

Alsdann wurden dieselben nach der Zeit der Einwirkung in kleine Glasdosen mit 10 cmm sterilisiertem Wasser, mit Zusatz der Thiosulfatlösung in der nötigen Konzentration, gebracht, um nach dem Vorgange von Geppert ganz sicher die noch etwa anhaftenden Spuren des Antiseptikums in unwirksame Verbindungen umzusetzen.

10 Tropfen der 1 : 1000 Thiosulfatlösung für je eine Probe mit 10 cmm Wasser verdünnt.

Nach einer $^1/_4$ Stunde Einwirkung wurden die Proben in Reagenzgläschen mit flüssiger Gelatine gebracht und als Schrägplatten während etwa 14 Tagen bei Zimmertemperatur beobachtet und gezählt.

Fand während dieser Zeit kein Wachstum statt, so wurden die Röhrchen zur Kontrolle in den Brütofen gelegt.

In einigen Versuchen wurden zufällige Infektionen beobachtet, die, wie eine nachträgliche Untersuchung ergab, von der nicht

genügend sterilisierten Thiosulfatlösung herrührten. Die untersuchten Bakterien sind jedoch in ihrem Wachstum so charakteristisch, dafs in der Beurteilung des Versuchsergebnisses keine Schwierigkeiten entstehen konnten. Wir fühlten uns also nicht veranlafst, deswegen die sonst korrekt ausgeführten Versuche zu wiederholen.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

1. Jodmonochlorid. 15. I. 1891.

Frisch bereitete Lösungen, nicht über 2 Stunden alt.

Versuchsobjekt	Kontrollversuch	Konzentration der Lösung	Zeit der Einwirkung: 5 Min.	$^1/_2$ St.	2 St.
Staphylococcus citreus	Mehrere 1000 Kolonien	1 : 500	—	—	—
		1 : 1000	—	—	—
		1 : 2000	—	—	—*)
Grüner Eiter	Ungefähr 500 Kolonien	1 : 500	—	—	—
		1 : 1000	—	—	—*)
		1 : 2000	—	—	—
Milzbrandsporen	Mehrere 1000 Kolonien	1 : 500	—	—	—
		1 : 1000	—	—	—
		1 : 2000	—	—	—

*) Zufällige Infektion durch die Thiosulfatlösung, kein Citreus oder grüner Eiter.

2. Jodtrichlorid. 19. I. 1892

Chemisch rein, Lösung frisch bereitet,
(aus eingeschmolzener Substanz) nicht über 2 Stunden alt.

Versuchsobjekt	Kontrollversuch	Konzentration der Lösung	Zeit der Einwirkung: 1 Min.	5 Min.	$^1/_2$ St.	2 St.
Staphylococcus citreus	100—150 Kolonien	1 : 500		—	—	—
		1 : 1000		—	—	—
		1 : 2000		—	—	—
Grüner Eiter	nur 5 Kolonien	1 : 500		—	—	—
		1 : 1000		—	—	—
		1 : 2000	—*)	—	—	—
Milzbrandsporen	mehr als 1000 Kolonien	1 : 500		—	—	—
		1 : 1000		—	—	—
		1 : 2000		—	—	—
		1 : 5000	6	*†)	*†)	—

*) Eine fremde Kolonie. (Kein grüner Eiter.)

†) Nach Einbringen in den Brütofen, 10 Tage nach der Impfung.

3. Jodtrichlorid des Handels. 6. I. 1892.

Viel Monochlorid enthaltend, frisch bereitete Lösung.
Konzentration 1 : 500.

Versuchsobjekt	Kontrollversuch	5 Min.	$^1/_2$ St.	2 St.	24 St.
Staphylococcus citreus	300 Kolonien	—	—	—*)	—*)
Grüner Eiter	1000 Kolonien	—	—	—*)	—*)
Milzbrandsporen	700 Kolonien	—	—*)	—*)	—

*) Zufällige Infektion durch fremde Kolonien, vom Versuchsobjekt keine Kolonie.

4. Jodsäure. 11. I. 1892.

frisch bereitete Lösung der chemisch reinen Substanz.

Versuchsobjekt	Kontrollversuch	Konzentration der Lösung	Zeit der Einwirkung: 5 Min.	$^1/_2$ St.	2 St.	24 St.
Staphylococcus citreus	ungefähr 100 Kolonien	1 : 500	—	—	—	—
		1 : 1000	—	—	—	—
		1 : 2000	—	—	—	—
Grüner Eiter	Ungefähr 1000 Kolonien	1 : 500	—	—	—	—
		1 : 1000	—	—	—	—
		1 : 2000	—	—	—	—
Milzbrandsporen	Mehrere 1000 Kolonien	1 : 500	500	100	2	—
		1 : 1000	300	50	20	—
		1 : 2000	Tausende	40	10	—

5. Salzsäure. 13. 1. 1892.

Gehalt durch Titration ermittelt.

Versuchsobjekt	Kontrollversuch	Konzentration der Lösung	Zeit der Einwirkung: 5 Min.	$^1/_2$ St.	2 St.
Staphylococcus citreus	Ungefähr 500 Kolonien	1 : 500	10	2	—
		1 : 1000	50	20	—
		1 : 2000	100	50	20
Grüner Eiter	Ungefähr 500 Kolonien	1 : 500	2	—	—
		1 : 1000	2	—	5
		1 : 2000	6	5	5
Milzbrandsporen	Ungefähr 1000 Kolonien	1 : 500	500	500	30
		1 : 1000	500	500	100
		1 : 2000	500	200	100

In diesem Versuch wurde nur 1 Tropfen der Thiosulfatlösung dem Waschwasser zugesetzt.

6. Chlorwasser. 17. XII. 1892.

Frisch bereitet, salzsäurefrei.
Gehalt durch Titration ermittelt.

Versuchsobjekt	Kontrollversuch	Konzentration der Lösung	Zeit der Einwirkung: 5 Min.	$^1/_2$ St.	2 St.	24 St.
Grüner Eiter	Sehr viele Kolonien	1 : 500	—	—	—	—
		1 : 1000	—	—	—	—
		1 : 2000	—	—	—	—
Typhusbazillen	†	1 : 500	—	—	—	—
		1 : 1000	—	—	—	—
		1 : 2000	—*)	—	—	—
Milzbrandsporen	Ungefähr 100 Kolonien	1 : 500	2	—	—	—
		1 : 1000	—*)	—	—	—
		1 : 2000	8	—	—	—

*) Auch beim Einlegen in den Brütofen zeigte sich keine weitere Entwickelung.

7. Jodwasser. 24. XII. 1891.

Jodwasserstofffreie Lösung von Jod in Wasser. 1 : 5520 frisch bereitet.

Versuchsobjekt	Kontroll-versuch	Zeit der Einwirkung. 5 Min.	$^1/_2$ St.	2 St.	24 St.
Staphylococcus citreus	200 Kol.	6	2	—	—
Grüner Eiter	1000 Kol.	4	—	—	—
Milzbrandsporen . .	1000 Kol.	500	12	7	—

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor:

1. Da das Jodtrichlorid sich bei Auflösen in Wasser sofort in Jodmonochlorid zersetzt, wobei weder freies Chlor noch freies Jod, wohl aber Salzsäure und Jodsäure entsteht, so ist es gleichgiltig, ob man das reine Jodtrichlorid oder ein monochloridhaltiges Präparat (Handelsprodukt) verwendet.
2. Die antiseptische Wirkung der Jodtrichloridlösung beruht auf dem Monochloridgehalte derselben.
3. Die antiseptische Wirkung der Jodtrichlorid- (bezw. Monochlorid-) Lösung auf Staphylococcus citreus, Grünen Eiter und Milzbrandsporen ist eine sehr energische. Es übertrifft bei Milzbrandsporen noch das Chlor und ist bei den übrigen diesem ebenbürtig.
4. Gegenüber dieser sehr energischen Wirkung spielen die beiden anderen Bestandteile der Jodtrichloridlösung — Jodsäure und Salzsäure — nur eine unterstützende, nebensächliche Rolle, obwohl sich die Jodsäure als ein sehr viel energischeres Desinfiziens als Salzsäure erweist, wenigstens dem Staphylococcus und dem Grünen Eiter gegenüber.

Notiz über Benzoësäuredarstellung.

Von Apotheker A. Starting.

Erst jetzt kommt mir im Hager'schen Kommentar zur *Pharm. german. Ed. III* der Artikel betreffend Darstellung der Benzoësäure zu Gesicht. In demselben wird die Methode der Darstellung der Benzoësäure, die ich im Archiv der Pharmacie 1889 pag. 410 veröffentlicht habe, zitiert, jedoch in einer Weise, dafs ich meine Angabe kaum darin erkennen kann.

Ein sehr grofses Aufnahmegefäfs, ein sehr kleines Sublimationsgefäfs bedingt das günstige Resultat, welches ich erziele; das Angenehme meiner Methode ist, dafs man viele Sublimationen machen kann, ehe man den Kasten zu öffnen braucht.

Der Anwendung eines kupfernen Sublimationsgefäfses steht nichts im Wege; ich habe zum öfteren das Präparat auf Kupfer untersucht, nie auch nur Spuren gefunden. Die Erhitzung mit der Spirituslampe ist sehr praktisch; nach mehrstündigem Erhitzen ist die ganze Menge Harz in eine poröse, leicht zu entfernende Masse verwandelt, trotzdem die Spitze der Flamme nur einen kleinen Teil des Gefäfses berührt. Nach Veröffentlichung im Archiv habe ich zweimal je ein Pfund Benzoë verarbeitet nach der dort angegebenen Methode mit dem Unterschiede, dafs ich die Pappscheibe, die das Zurückfallen der Säure in das Sublimationsgefäfs verhindern soll, fortgelassen habe. Das Resultat war in Bezug auf Qualität und Quantität genau das nämliche wie angegeben, nämlich 25 Proz. einer weifsgelblichen Säure. Im Kommentar ist der Gehalt der Benzoë an Säure zu 10—19 Proz. angegeben. Die Ausbeute bei der Sublimation ist nicht angegeben. Professor Heinr. Rose teilte uns in seinem Kolleg im Jahre 1854 mit, dafs er bei Anwendung eines vom Hofapotheker Dr. Wittstock konstruierten Apparates 20—25 Proz. erhalte. Ein Benzoëharz, wie die Pharmakopoe es beschreibt, giebt 25 Proz. Säure; es kommt ein Harz im Handel vor, welches nach meiner Untersuchung kaum 8 Proz. enthält; das äufsere Ansehen ist jedoch so, dafs kein Apotheker eine solche Ware kaufen wird.

Rhede, 1. Juni 1892.

Über die Verbreitung der Alkaloide in den Strychnos-Arten

von F. A. Flückiger.

(Eingegangen den 10. VI. 1892.)

In dem Aufsatze „Gegenwärtiger Stand unserer Kenntnis des Curare", im Archiv der Pharmacie, 228 (1890) 78, habe ich zusammengestellt, was mir über jenes Pfeilgift und die betreffenden Pflanzen bekannt war. Heute wüfste ich darüber nur folgendes nachzutragen.

Auf Seite 83 (S. 6 des Sonderdruckes) hatte ich daran erinnert, dafs die als Curarin bezeichnete, nicht alkalisch reagirende Substanz sich zu Schwefelsäure und Kaliumchromat dem Strychnin ähnlich verhält. Die befriedigende Reindarstellung des Curarins mifslang aber selbst einem so bewährten Chemiker wie Villiers[1]). Die von ihm untersuchte Rinde war der Wurzel einer Art entnommen, welche Planchon für Strychnos toxifera erklärte: sie wird von den Piaroa-Indianern in der Gegend des oberen Orinoco, rechts vom Strome, ungefähr 5 bis 6° nördl. Breite, zu Pfeilgift benutzt. Das von Villiers daraus gewonnene Curarin zeigte eben jene blaue Reaktion mit Schwefelsäure und Chromat, welche dem Strychnin zukommt. (Vergl. meine Schrift: „Reactionen", Berlin 1892, S. 145.)

Hiermit stehen die Angaben von Tillie[2]) nicht im Einklange; er schreibt der Rinde von Strychnos toxifera paralysirende und tetanische Wirkungen zu und beobachtete an einer anderen, angeblich auch der Str. toxifera angehörigen Rinde aus Antioquia in Columbia nicht die Wirkungen des Curare. Es scheint aber, dafs diese zweite Rinde vielmehr von Strychnos Gubleri abgeleitet werden mufs, einer in meinem oben angeführten Aufsatze wiederholt genannten Art. Planchon hat im Journal de Pharm. I (1880) 298 ein Blatt derselben abgebildet; Strychnos toxifera *Schomburgk* ist dargestellt in Jardine, Selby etc. Annals of natural history or Magazine of zoology, botany and geology VII (1838—1853) 12, 13, sowie in Hooker, Icones plantarum IV (1840) 364, 365.

---

[1]) Journal de Pharm. XI (1885) 653, auch Yearbook of Pharmacy 1885. 150 und Jahresbericht de Pharm. 1885. 81.

[2]) Pharm. Journal XX (London 1890) 893 und XXI (1891) 470.

Endlich soll Strychnos Melinoniana *Baillon*[3]) in französisch Guiana ebenfalls Curare liefern. Diese neue, mir nicht weiter bekannte Art unterscheidet sich, nach Baillon, durch einen aufrechten, nicht schlingenden Stamm von anderen Curarepflanzen und trägt kurze, starre, gegenständige Zweige ohne Dornen. Die ovale Frucht, von der Gröfse einer Olive, enthält gewöhnlich einen einzigen Samen von elliptischem Umrisse.

Es scheint, man dürfe nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse die Behauptung wagen, dafs Brucin und Strychnin nur in den Strychnosarten Asiens und Afrikas vorkommen, nicht in den südamerikanischen; zwei Beobachtungen könnten meines Wissens dagegen angeführt werden.

Erstens die von Wittstein[4]), welcher wahrnahm, dafs sich die von ihm aus dem südamerikanischen Pfeilgifte Urari gewonnenen Präparate zu Reagentien so verhielten, wie Brucin und Strychnin. Aber die Rotfärbung, welche das Brucin in Berührung mit Salpetersäure erleidet, kommt auch unter anderen Umständen vor. Dass prachtvolle violett oder blau, welches durch Strychnin unter Mitwirkung von Schwefelsäure und Kaliumchromat entsteht, tritt allerdings wie bei Strychnin auch bei Curarin auf[5]). Doch wurde als bald von L. A. Buchner[6]), wie auch von Liebig[6]) und von Boussingault[7]) gezeigt, dafs Wittstein sich getäuscht hatte. Vermutlich gilt das gleiche von Palm[8]), der im Wittstein'schen Laboratorium in dem Pfeilgifte Caba longa aus Cuenca in Ecuador Brucin getroffen haben wollte.

Die Botaniker haben ungefähr 5 Dutzend Arten des Genus Strychnos mehr oder weniger genau festgestellt. Es wäre recht

---

[3]) Pharm. Journal X (1880) 1034, aus Bulletin mensuel de la Société Linnéénne de Paris, 32 (1880) 256; Auszug im Jahresberichte der Pharm. 1880. 77.

[4]) In seiner Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie VIII (1859) 402. — Jahresbericht der Chemie 1861, 768.

[5]) Vgl. Flückiger in Buchners Neuem Repertorium für Pharm. XXII (1873) 65 und daraus im Jahresbericht der Pharm. von Wiggers und Husemann 1873, 569.

[6]) Archiv der Pharmacie **160** (1862) 19.

[7]) Ebendort 26.

[8]) In Wittstein's Vierteljahresschrift XI (1862) 552, auch im Wiggers'schen Jahresberichte der Pharm. 1862, 38, sowie in Gmelin, Handbuch der organischen Chemie IV. 2 (Heidelberg 1866) 1960, 1872 und Bd. V (1858) 56, ferner Jahresber. der Chemie 1862, 373.

interessant zu wissen, in welchen Arten die beiden eben genannten Alkaloide vorkommen, in welchen sie durch andere Gifte von alkaloidischer oder von nicht basischer Natur ersetzt sind und endlich auch die harmlosen oder sogar mit genieſsbaren Früchten ausgestatteten Strychnosarten alle kennen zu lernen. Die nachstehenden Zeilen sollen zeigen, was gegenwärtig hierüber ausgesagt werden kann. Es ist allzuwenig im Vergleiche mit dem Umfange der eben bezeichneten Aufgabe; vielleicht vermögen meine Worte einigermaſsen zu weiterer Untersuchung anzuregen.

Nachdem Pelletier und Caventou[9]) 1818 das Strychnin in den Ignatiussamen, in den Samen und der Rinde von Strychnos Nux vomica, im Holze und der Rinde von Strychnos colubrina[10]) *L.*, sowie im javanischen Pfeilgifte Upas Tieute[11]) entdeckt hatten, fanden sie 1819 auch das Brucin auf und benannten es so, weil man die sogenannte falsche Angosturarinde, sonderbar genug, von der abessinischen Simarubacee Brucea ferruginea *L'Héritier* (Br. antidysenterica *Miller*) ableitete, die das Andenken an den englischen Nilforscher James Bruce verewigt. Später zeigte sich, daſs die Rinde von Strychnos Nux vomica stammt.

Berdenis van Berlekom[12]) zeigte, daſs das Holz von Strychnos colubrina vorzugsweise Brucin neben wenig Strychnin enthalte. Umgekehrt kommt, nach Bernelot Moens[13]) im Samen von Strychnos Tieute neben 1.469 Proc. Strychnin nur eine Spur Brucin vor.

Im Gebiete von Gabun, besonders in der Nähe des Flusses Komo und der Insel Koniquet, findet Strychnos Icaja *Baillon* (Strychnos

---

9) Annales de Chimie et de Physique X (1819) 142 und XXVI (1824) 44. Auch Witting im Archiv der Pharm. 24 (1828) 137 und Jahresbericht der Chemie von Berzelius V (1826) 237.

10) Abbildungen dieser Art: Rheede, Hortus malabaricus VIII (1688) 24; Rumphius, Herbarium Amboinense II (1750) 38; Wight, Icones plantar. Indiae orientalis II (1850) 434.

11) Abbildungen von Strychnos Tieute *Leschenault:* Annales du Muséum XVI (1810) 471 und Tafel 23; Blume, Rumphia 24; Guibourt, Histoire naturelle des Drogues simples, VIIme édition, Tome II (1879) 569. — Raffeneau-Delille legte schon am 6. Juli 1809 der Faculté de Médecine in Paris die Dissertation 53 vor: Sur les effets d'un poison de Java, appelé Upas tieuté. Das Pfeilgift war bereits 1807 durch Leschenault aus Java nach Paris gebracht worden.

12) Jahresbericht der Chemie 1866, 710, Jahresb. der Pharm. 1866, 75, auch Gmelin, Handbuch der Chemie V. 56.

13) Journal de Pharm. et de Chimie IV (1866) 156. — Jahresbericht der Pharm. 1866, 73.

M'Boundou *Heckel*) Verwendung bei der Darstellung des unter dem Namen M'Boundou oder N'Caza bekannten Pfeilgiftes, dessen Wirkung dem Brucin und Strychnin zugeschrieben worden ist. Zum gleichen Zwecke dient im Lande der Mombuttu und in Senegambien Strychnos densiflora *Baillon*, welche vielleicht nur eine Form der Strychnos Icaja ist. Heckel und Schlagdenhauffen[14]) haben aber bewiesen, dafs die Rinde des Stammes und der Wurzel, sowie die Blätter der Strychnos Icaja nicht Brucin, sondern nur Strychnin enthalten. Fraser fand zwar, dafs das chemische Verhalten des Alkaloïdes aus der gedachten Rinde, die er Akazga nennt, mit dem des Strychnins übereinstimmt, nicht aber die physiologische Wirkung[15]).

In dem javanischen Schlangenholze Bidara Laut hat Greenish bis 2,26 Proc. Brucin ohne Strychnin gefunden[16]). Während dieses Holz sonst von Strychnos ligustrina *Blume*[17]) abgeleitet zu werden pflegte, erinnert Greshoff[18]) daran, dafs die Simarubacee Eurycoma longifolia *Jack* für die Stammpflanze der Bidara Laut erklärt worden war. Aber Vordermann[19]) schreibt diesem auf Billiton, Banca und Sumatra einheimischen Baume keine giftigen Eigenschaften zu. Das Vorkommen von Brucin oder Strychnin aufserhalb des Genus Strychnos ist überhaupt bisher nicht nachgewiesen worden. Es scheint, dafs die malaische Benennung Kaju (Holz) Bidara Laut nicht nur einer einzigen Art Holz beigelegt wird[20]), so dafs die Vermutung nahe liegt, es könne auch wohl eine nicht den Loganiaceen angehörige Holzart gemeint sein, worin dann freilich die Strychnos-Alkaloïde

---

[14]) Journal de Pharm. III (1881) 583 und V (1882) 35; ferner zu vergl. Holmes, Pharm. Journal XXI (London 1891) 921.

[15]) Jahresbericht der Pharm. 1881—1882, 143.

[16]) Pharm. Journ. IX (14. June 1879) 1013; kurzer Auszug im Archiv der Pharm. **215** (1879) 267, auch Jahresbericht der Pharmacie 1878, 114.

[17]) Abbildung in Blume's Rumphia (1835—1848) 25.

[18]) Eerste Verslag van het onderzoch naar de plantenstoffen van Nederlandsch-Indië Batavia 1890, 53.

[19]) Teysmannia, Batavia, 1890, 513.

[20]) Bisschop Grevelink, Planten van Nederlandsch-Indië, bruikbaar voor Handel, Nijverheid en Geneeskunde, Amsterdam 1883, S. 616, 617, nennt für Bidara Laut Strychnos colubrina L., führt aber an, dafs Filet in Plantkundig Woordenboek van Nederlandsch-Indië (1876), dagegen Strychnos muricata *Kostelitzky* (Strychnos ligustrina *Blume*) als Bidara Laut bezeichnet.

nicht zu erwarten sind; sie fehlen in der That nach Oudemans[21]) in dem Holze der Eurycoma.

In der Rinde und im Holze des Stammes der Strychnos Ignatii habe ich weniger als 1 Proc. Alkaloïd gefunden. Im Holze und in der sehr dünnen Rinde herrscht das Strychnin vor, in dem alkaloïdarmen Holze der Wurzel war Brucin nicht unzweifelhaft nachzuweisen und ganz frei von Alkaloïden sind die Blätter und die Fruchtschalen der Strychnos Ignatii[22]).

Das eben erwähnte Material von Strychnos Ignatii hatte ich 1887, durch die Gefälligkeit des Herrn Will. Edw. Crow, damals Government Analyst in Hongkong, frisch erhalten. Schon aus diesem Grunde lag es mir daran, im Gegensatze dazu, einen Block des Holzes von Strychnos Nux vomica zu prüfen, welcher noch aus französischer Zeit her, also wohl seit 3 Jahrzehnten oder länger, in der Strafsburger Sammlung aufbewahrt ist. Herr Cand. Pharm. Desiderius Steiger kochte dort auf meinen Wunsch 25 g des möglichst fein gepulverten Holzes bis zur Erschöpfung mit schwach angesäuertem Weingeist aus, verjagte den Alkohol und fällte aus der angemessen gereinigten Flüssigkeit die Alkaloïde in Form von Pikraten, deren Gewicht 0,1271 g = 0,5084 Proc. betrug.

Zum Zwecke der Trennung des Strychnins und Brucins wurde das vortreffliche, von J. E. Gerock[23]) angegebene Verfahren eingeschlagen, nämlich das Pikrat des Brucins mit Salpetersäure zerstört. Das unverändert zurückbleibende Strychninpikrat wog 0,0963 = 0,3852 Proc. Dieses Salz wird in immer gleicher Zusammensetzung wasserfrei erhalten; 100 Teile entsprechen 59,32 Teilen Strychnin. Aus dem Holze waren demnach 0,2285 Proc. Strychnin gewonnen worden. Das Gewicht des zersetzten Brucinpikrates berechnet sich zu 0,1271—0,0963 = 0,0308, woraus 0,0194 g Brucin, d. h. 0,077 Proc. folgen, wenn auch das Brucinpikra wasserfrei angenommen wird.

Obgleich nach Gerock's Methode das Brucin sich nur aus der Differenz bestimmen läfst, darf die Genauigkeit als sehr befriedigend bezeichnet werden. Die Pikrate beider Basen sind sehr schwer

[21]) Handleiding tot de Pharmakognosie, Amsterdam 1380, 135, auch Flückiger, Archiv der Pharm. **227** (1889) 146.
[22]) Flückiger, Strychnos Ignatii, Archiv der Pharm. **227** (1889) 156.
[23]) Archiv der Pharm. **227** (1889) 158.

löslich, das Strychninsalz erfordert bei 15° mehr als 10 000 Teile Wasser und ähnlich wird sich das Brucinpikrat verhalten. Dafs dieses, nicht aber das Strychninpikrat, unter den vorgeschriebenen Umständen[24]) durch Salpetersäure von ungefähr 1,05 spez. Gewicht weggenommen werden kann, ermöglicht die Wägung des Strychninpikrats, das Brucin aber wird hierbei in Substanzen verwandelt, welche sich zu quantitativer Bestimmung nicht eignen.

1875 ist die französische katholische Mission in Hinterindien mit einer Rinde bekannt geworden, welche in Tonkin gegen Schlangenbifs, Wasserscheu und Flechten dient. Die Rinde, welche mit der von Nux vomica sehr nahe übereinstimmt, gehört einem dort als Hoang-Nan bezeichneten Baume an, welcher von Pierre in Saigon als Strychnos Gauthierana beschrieben worden ist. Baillon hält sie für Str. javanica[25]). Die hinterindische Rinde soll 2,7 Proc. Brucin und nur Spuren von Strychnin enthalten[26]).

In den Blättern der Strychnos Nux vomica, welche bis 113 mm Länge bis 63 mm Breite erreichen, traf Hooper[27]) ungefähr $^1/_3$ Proc. Brucin, aber kein Strychnin. In einer freilich nur sehr geringen Menge der Blätter von Strychnos Ignatii habe ich ein Alkaloid nicht nachzuweisen vermocht.

Nach Chatin[28]) erwiesen sich auf Strychnos Nux vomica schmarozende Pflanzen frei von Alkaloid. Aber schon vor langen Jahren hat O'Shaughnessy[29]) gezeigt, dafs Viscum monoicum *Roxburgh,* das auf Zweigen von Strychnos Nux vomica wächst, sich die giftigen Alkaloide aneignet, was auch L. Soubeiran[30]) bestätigt. — Das Verhalten parasitischer Pflanzen ist also in betreff der Nährpflanzen, welche Brucin und Strychnin enthalten, erneuter Prüfung bedürftig.

---

[24]) Vergl. Flückiger, Pharmaceutische Chemie II (1883) 526, sowie auch „Reactionen", 1892, S. 23.

[25]) Planchon, Journ. de Pharm. XXV (1877) 384; Jahresbericht der Pharm. 1877, 110; Just's Botan. Jahresb. 1877, 842, 54. — In Baillon's Botanique médicale, Paris 1884. 1216, heifst die Pflanze Strychnos javensis.

[26]) Jahresbericht der Pharm. 1880, 77 und 1881—1882, 142.

[27]) Flückiger, Pharmakognosie, 3. Aufl. 1891, 1015.

[28]) American Druggist. New York. May 15th. 1891 und daraus im Yearbook of Pharmacy, London, 1868, pg. 108.

[29]) Aus dessen Bengal Dispensatory, Calcutta (1842) 375. in Pharmacopoeia of India, London 1868, 108.

[30]) Journ. de Pharm. XXXVII (1860) 113.

Ob und welche Alkaloide die Giftigkeit der Samen der bengalischen Str. axillaris *Colebrooke* bedingen, ist nicht ermittelt; dieser Strauch ist mir nur aus Kosteletzky's Medizinisch-pharmaceutischer Flora, II (Prag 1831) 1074, erinnerlich.

Endlich bleibt noch zu erwähnen die sonderbare, im Jahresberichte der Pharmacie für 1883 und 1884, Seite 373, genannte Substanz Legen oder Dendang, welche in Form von Stäbchen aus Borneo nach Java gelangt und mehr als 10 Proc. Strychnin enthält. Man wird sicherlich nicht irren, sie aus dem Pflanzenreiche abzuleiten ungeachtet gegenteiliger Behauptungen.

Damit sind, so weit meine Kenntnis reicht, die Pflanzen sämtlich aufgezählt, in welchen Strychnin oder Brucin gebildet wird; sicherlich wird es noch mehr solcher geben. Nicht nur die Verbreitung dieser Basen bedarf eines eingehenden Studiums, sondern auch ihre Bedeutung für das Leben der betreffenden Pflanzen, in welcher Hinsicht an die höchst bemerkenswerte Mitteilung Heckel's[31]) zu erinnern ist, wonach die Alkaloide bei der Keimung der Nux vomica verschwinden.

Nach den hier zusammengestellten Erörterungen scheinen Brucin und Strychnin in den südamerikanischen Strychnos-Arten zu fehlen die darin enthaltenen Gifte sind ebenso wenig oder noch weniger befriedigend bekannt, wie die Pflanzen selbst.

Eine Ausnahme bildet vielleicht das oben, S. 344 erwähnte Pfeilgift Caba longa aus Cuenca in Ecuador, welches der Apotheker und Drogist Leybold (aus München) von St. Jago de Chile an Wittstein gesandt hatte. Die wenigen Gramm dieser Substanz sind in Wittstein's Laboratorium von Palm mit Alkohol ausgekocht worden; die Tinktur hinterliefs einen extraktartigen Verdampfungsrückstand, der sich mit Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht rot färbte. Nach dem Erwärmen nahm die Lösung gelbe und auf Zusatz von Zinnchlorür violette Farbe an. Die mit Alkohol (und Äther) behandelte Substanz erwärmte Palm ferner mit Wasser und trocknete das Filtrat mit Tierkohle ein, worauf der Rückstand an Alkohol eine wenig gefärbte, hygroskopische Masse abgab, welche in angegebener Art Brucingehalt zu erkennen gab. Seither hat meines Wissens niemand weiter von „Caba longa" gehört. Möglich, dafs

[31]) angeführt in meiner Pharmakognosie, 3. Aufl., 1891, 1015.

dieser Untersuchung Palm's Täuschungen zu Grunde liegen, wie sich ja auch Wittstein's Angabe, dafs Strychnin und Brucin im Curare vorkämen, nicht bestätigt hat.

In dem für seine Zeit recht vollständigen Dictionnaire universel de Matière médicale von Mérat und de Lens, Bd. VI (Paris 1834) 551 und folgenden, werden die 5 nachstehenden ungiftigen Strychnos-Arten aufgezählt:

1. St. Brachia *Ruiz et Pavon,* deren Früchte in Peru von den Hirschen gierig gefressen werden.

2. Str. innocua *Delile,* in Sudan und in Senegambien, giebt essbare Früchte. Die Pflanze findet sich auch erwähnt in Schweinfurth, Plantae niloticae (1862) 10, mit bildlicher, analytischer Skizze.

3. Str. potatorum *L. fil.* ist seit undenklichen Zeiten in Indien gebräuchlich; die Samen dienen nämlich zum Klären unreinen Wassers, indem man damit Kessel und andere Gefäfse ausreibt, bevor sie z. B. zum Kochen verwendet werden. Auf die Unschädlichkeit dieser Samen haben schon Raffeneau-Delile[32]) und Ainslie[33]) hingewiesen. Ich habe gezeigt[34]), dafs die Wirkung der Samen auf ihrem Gehalte an Schleim beruht, keineswegs auf Eiweifs zurückzuführen ist; Strychnin fehlt den Samen von Strychnos potatorum, wie nach mir auch (ohne Kenntniss meines Aufsatzes) Maisch gefunden hat[35]). Immerhin ist erneute Untersuchung wünschenswert, indem die Verfasser der Pharmacographia indica, Dymock, Warden und Hooper[36]) neuerdings doch angeben, Brucin, nicht aber Strychnin, aus dem Samen der Str. potatorum erhalten zu haben; jedenfalls wohl nur Spuren. Maisch hatte auch Brucin nicht gefunden.

Die Samen der Strychnos potatorum scheinen als ungiftig betrachtet werden zu dürfen, die Früchte dieser Pflanze sind, nach

---

[32]) In der Dissertation, welche in Anmerkung 38 genannt ist.

[33]) Materia medica of Hindoostan, Madras 1813, 119: Pharmacopoea of India, London 1868, 146; Dymock, Materia medica of Western India, second edition, 1885, 532.

[34]) Sitzungsberichte der Naturforschenden Gesellschaft in Bern, Januar 1869, Seite III. — Abbildungen von Strychnos potatorum: Roxburgh, Plants of the coast of Coromandel I. (1795) 5, Wight Illustrations of Indian Botany II. (1841) tab. 156.

[35]) American Journal of Pharm. 1871, 242 und daraus im Jahresberichte der Pharm. von Wiggers und Husemann 1871, 57.

[36]) Pharmacographia indica, London and Bombay, 1891, 597.

Ainslie[33]), wenigstens vor der Reife genießbar; nachher sollen sie Brechen erregen können.

4. Str. Pseudo-quina *A. St. Hilaire,* in Brasilien entdeckt von August St. Hilaire (Plantes nouvelles des Brasiliens 1824). Die Früchte werden gegessen und die Rinde, Quina do campo oder Mandana, dient als Fiebermittel wie Chinarinde, ist aber frei von Alkaloiden, namentlich von Strychnin, dessen Abwesenheit schon Vauquelin, im Journal de Pharmacie IX (1823) 231 dargethan und neuerdings Wroth (im Jahresberichte der Pharm. 1878, 114) bestätigt hat.

5. Str. spinosa *Lamarck,* auf Mauritius (Ile-de-France) und Madagascar; die Früchte sollen angenehm schmecken.[37]) Der Gouverneur von Madagascar, Etienne de Flacourt, hatte schon 1658 bis 1661 in seiner Histoire de Madagascar eine genießbare Strychnosfrucht Vontac beschrieben; es scheint noch nicht entschieden, ob sie der Str. spinosa oder der möglicherweise damit übereinstimmenden Art Strychnos Flacourtii *Desvaux* (1813) angehört. Strychnos spinosa ist von Plukenet in seiner Phytographia I (London 1720) Taf. 170, Fig. 4 als Cucurbitifera abrifolia spinosa indica, fructu pulpa Cydonio aemula abgebildet. Auch Raffeneau-Delile[38]) kannte die Unschädlichkeit der Vontacfrucht.

Als durchaus unschädlich sind von Ford, Ho Kai und Crow[39]) die Samen von Stychnos angustiflora *Bentham* und Str. paniculata *Champion* erkannt worden; beide Arten wachsen auf Hongkong. Ihre schönen, den Orangen ähnlichen Früchte scheinen von Vögeln gefressen zu werden, was freilich nicht unbedingt für die gänzliche Abwesenheit von Strychnin und Brucin spricht.

---

[37]) Bestätigt in der Pharmac. Zeitung 1892, Nr. 8, Berlin, 27. Jan., S. 59, wonach diese Art auch auf dem benachbarten ostafrikanischen Festlande einheimisch ist.

[38]) Dissertation sur les effets d'un Poison de Java, appelé Upas tieuté, et sur la Noix vomique, la Fève de St. Ignace, le Strychnos potatorum, et la pomme de Vontac, qui sont du même genre de plantes, que l'Upas tieuté; presentée et soutenue à la Faculté de Médecine de Paris le 6 Juillet 1809 . . . par Alire Raffeneau-Delile. 47 pp. 4°.

Der Verfasser hatte das Gift von Leschenault erhalten und im Vereine mit Magendie beobachtet, dafs es ganz besonders heftig auf das Rückenmark wirkt; die Versuche wurden auch auf Nux vomica und die Ignatiussamen ausgedehnt.

[39]) Notes on Chinese Materia medica, China Review, Hongkong XV (1887) 315 und daraus in Pharm. Journ. XVIII (1887) 174. — Auszug im Jahresberichte der Pharm. 1887, 99.

Zu den nicht oder weniger giftigen Arten gehört vielleicht auch die mir nicht weiter bekannte Str. bicirrhosa *Leschenault* Indiens, welcher Kosteletzky in der medizinisch-pharmaceutischen Flora, II (Prag 1831) 1074, eine Wurzel von bitterem Geschmacke zuschreibt, die auf den Molukken als Heilmittel im Ansehen stehe.

Die in den vorstehenden Zeilen niedergelegten Erörterungen und Erfahrungen decken grosse Lücken in unserer Kenntnis der Strychnosarten auf und rücken ein vielversprechendes Gebiet erneuter Forschung in, wie ich hoffe, vollständigere Beleuchtung.

Bern, Juli 1892.

Zu der Abhandlung von W. Kubel: „Über die Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd."

Von Dr. Kofsmann.

Im Band 230, Heft 3, S. 179 des Archivs für Pharmacie bezeichnet Herr Dr. Kubel in seiner Abhandlung „Über die Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd" es als eine neue und interessante Thatsache, dafs das Magnesiumacetat ähnlich dem Beiacetat auf Bleioxyd wirkt.

Ich möchte mir erlauben, darauf hin zu weisen, dafs die von Dr. Kubel beobachtete und gleichsam einer Entdeckung gleich geachtete Thatsache in der That nichts des Unerwarteten darbietet, sobald man sie im Rahmen ganz anologer und typisch zu erachtender chemischer Thatsachen betrachtet. Ich habe in zwei Aufsätzen*) die Ausarbeitungen zweier Vorträge, ganz vom allgemeinen theoretischen Standpunkte aus die Bildung der sogenannten „basischen" Salze, zu denen auch der Bleiessig gehört, behandelt. Es ist darin gezeigt — und das ist ein Punkt, welcher kaum irgend wo in unseren heutigen Lehrbüchern hervorgehoben ist —, dafs die wasserfreien Salze der starken Säuren kaustische Eigenschaften

*) Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte 1891; Zeitschr. d. deutschen geologischen Gesellschaft 1891, 787.

vermöge einer Restenergie haben, welche sich darin äufsert, dafs sie Wasser aufnehmen und mit diesem Konstitutionswasser bewaffnet Hydroxyde anderer Basen aufzulösen und sich anzugliedern im Stande sind, mit letzteren unlösliche basische Salze bildend.

Ist dieses Verhalten der Salze starker Säuren festgestellt, dann läfst sich eine Erscheinung wie die von Dr. Kubel beobachtete, von vornhinein konstruieren und kann nichts überraschendes mehr haben. Der Magnesiumbleiessig hat dann die Formel

$$\begin{array}{c} Mg\,(C_2H_3O_2)\,O_2 \\ | \\ Pb\,(OH)_2 \end{array}$$

und das $^1/_3$ saure Bleiacetat die Formel

$$\begin{array}{c} Pb\,(C_2H_3O_2)\,O_2 \\ | \\ 2\,PbO \end{array}$$

daher in der von Dr. Kubel gegebenen Formel zu Ende nicht O_2, sondern O_4 geschrieben werden mufs.

Berlin im Juni 1892.

Untersuchungen von Safran und sogenannten Safransurrogaten

von Dr. E. Vinassa,
Direktor des kantonalen Laboratoriums für Hygiene in Lugano (Tessin).

(Eingegangen den 9. VII. 1892.)

In den südlichen Ländern, der eigentlichen Heimat des Risottos und der Pasten[1]), bildet der Safran eines der Hauptgewürze. Der sehr hohe Preis dieser Droge veranlafste schon seit Jahrhunderten die Verkäufer, dieses kostbare Gewürz zu verfälschen; allbekannt sind daher die schweren Strafen, welche von den damaligen Handelszentren auf diese Verfälschung gesetzt wurden. In der Litteratur sind, überall zerstreut, so viele Verfälschungsmittel des Safrans angegeben, dafs es zweckmäfsig erschien, diese, soweit überhaupt erhältlich, einer Untersuchung zu unterziehen, wobei namentlich auf die sog. Surrogate (vegetabilische Stoffe und Anilinfarben) Rücksicht

[1]) Pasta = Teigwaren.

genommen werden sollte, welche namentlich in der Pastenfabrikation eine grofse Rolle spielen. Wurde mir doch von einer grofsen Fabrik unumwunden zugestanden, dafs sie mit einer aus Paris stammenden Farbe alle Teigwaren färbe. Die Untersuchung dieser Farbe hat ergeben, dafs es sich dabei um das giftige Martiusgelb handelt.

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit, die gestellt wurde, war, es sollten Methoden gefunden werden, welche auch dem Laien die Entdeckung der Fälschungen des Safrans ermöglichen. Es war dabei unser Bestreben, diese Arbeit möglichst in Tabellenform abzufassen und im Texte nur die absolut nötigen Erklärungen zu geben, um nicht zu weitläufig zu werden.

In der ersten Tabelle (Tabelle I) werden sowohl Safran, als auch die einzelnen vegetabilischen Drogen, welche zur Verfälschung desselben dienen, rein und ungemischt untersucht und zusammengestellt. In Kürze sind die hierbei erzielten Resultate folgende:

1. Ein reiner Safran soll mit Paraffinöl unterm Mikroskop untersucht, möglichst gleichmäfsig dunkelorange gefärbte Fragmente erkennen lassen; farblose oder hellgelbe Fragmente lassen auf ausgezogenen Safran oder auf Beimischung von sog. Feminelle schliefsen. Von den Pflanzenteilen des Safrans sind vor allem sehr charakteristisch die Pollenkörner, sowie die Gefäfse.

Um, wie bereits von Proctor[1]) angeregt ist, den Handelswert des Safrans mittels Kaliumbichromat zu bestimmen, wurde eine Lösung desselben von 10 Proz. angewendet. Den Safran liefs man durch Wasser extrahieren, indem man die Flüssigkeit damit (1 : 1000) unter öfterm Umschütteln 4 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur digerieren liefs und hierauf 50 ccm abfiltrierte. In einen anderen gleichweiten Cylinder liefs man alsdann zu 50 ccm Wasser Kaliumbichromatlösung aus einer Bürette so lange zuträufeln, bis die Farbe der Mischung die gleiche Nuance zeigte. Die Menge der hierzu verbrauchten Chromatlösung wurde in ccm angegeben und dieselbe zugleich auf das Trockengewicht des Safrans bezogen. Ein guter Safran soll hierzu im Mittel ca. 5,3—6,0 ccm Chromatlösung erfordern; das Minimum an zu verbrauchender Chromatlösung ist jedenfalls auf 3,5 ccm festzustellen. Um eine noch ähnlichere

[1]) Vierteljahrsschrift für Lebensmittelchemie. Band IV. 295.

Farbennuance als Titer zu benützen, wurde Brillantgelb angewendet, welches die Herren Bayer & Cie. in Elberfeld mir nebst andern Farbenmustern aufs freundlichste zur Verfügung stellten. Es sei auch an dieser Stelle Herrn Bayer & Cie. der herzlichste Dank abgestattet. Es stellte sich jedoch leider heraus, dafs die Kaliumbichromatlösung konstantere Resultate giebt, als eine Anilinfarbe, weswegen diese Lösung zur Bestimmung des Handelswerts nur mit gewisser Reserve dienen kann.

Die Schwierigkeit, die gleiche Nuance zu erhalten, liegt in der Verdünnung der Farbe einerseits und der rotorangenen Farbe anderseits, eine Nuance, welche sich ziemlich schwierig treffen läfst.

Gewifs mit gröfster Berechtigung wurde bei vorstehenden Untersuchungen auch Rücksicht auf die Kapillaranalyse genommen, umsomehr, als von vorneherein anzunehmen war, dafs dieselbe brauchbare Resultate ergeben würde. Letztere Resultate sind auf Tab. A. graphisch zusammengestellt. Diese Untersuchungen wurden genau in der von Prof. Goppelsröder vorgeschriebenen Art[1]) ausgeführt.

Ein ca. 30 cm langer und 3 cm breiter Streifen besten Filtrierpapiers wurde zu diesem Zwecke mit dem untern Ende in eine $1^0/_{00}$ Lösung des Safranfarbstoffs getaucht und das obere Ende an einen horizontalen Glasstabe befestigt. Die Flüssigkeit steigt infolge der Kapillaratraktion in die Höhe; nach 3 Stunden wird der Streifen alsdann rasch getrocknet und die entstandenen Zonen gemessen. Es ergab sich hierbei als scharfes Charakteristikum, dafs der Safranfarbstoff 4 Zonen bildet, zu unterst eine dunkelorangefarbene, dann eine diffusorange und eine längere absolut farblose, welche mit einer scharf abgegrenzten schwach gelblichen endigt, Zonen, wie wir sie weder bei Verfälschungen mit vegetabilischen Stoffen, noch mit Anilinfarben wieder treffen. Es bietet somit die Kapillaranalyse eine äufserst brauchbare Methode zur Erkennung der fremden Beimengen im Safran.

Ein reines Safranpulver — es kamen bei diesen Untersuchungen nur zerkleinerte Drogen in Betracht — enthält durchschnittlich 11—12 Proz. Feuchtigkeit und im Durchschnitt ca. 6,5 Proz. Asche. Nehmen wir also für die Feuchtigkeit als Maximum 16 Proz. und

[1]) Über Kapillaranalyse etc. von Prof. Friedrich Goppelsröder, Wien, 89, sowie den Beilagen dazu pag. 70.

für die Asche 8 Proz. an, so mufs diese Grenze als eine sehr hohe bezeichnet werden. Mikroskop. Kapillaranalyse und Aschengehalt geben uns somit gute Anhaltspunkte bei der Untersuchung des Safrans.

Im weiteren wurden die Lösungen sowohl des reinen Safrans, als auch der Verfälschungsmittel auf ihr Verhalten gegen Äther, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, sowie gegen Quecksilberoxyd geprüft.

In der Litteratur findet man häufig die Angabe: man prüfe den Safran auf Anilinfarbstoffe, indem man ihn mit Äther schüttelte; eine Gelbfärbung würde auf Anilinfarbstoffe deuten. Dies ist nur in gewissem Sinne richtig. Absolut reiner Äther mit getrocknetem Safran geschüttelt, nimmt allerdings nur hellgelbe Färbung an; wird aber luftrockenes Safranpulver verwendet und nicht Äther absolutus, so geht infolge der grofsen Löslichkeit des Polychroits in Wasser und Alkohol dieser Farbstoff auch in den Äther über und kann dann diese Prüfungsmethode zu irrigen Auffassungen Anlafs geben.

In gleicher Weise wurden sowohl der Safran, als auch die zur Verfälschung desselben dienenden Drogen mit Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ausgeschüttelt; leider wiederum ohne ein wirklich charakteristisches und brauchbares Resultat zu erhalten.

Endlich wurde die Safranlösung mit tierischer Kohle ausgeschüttelt. Dabei wurde folgendermafsen verfahren: 10 ccm einer 1‰ Lösung werden im Reagiercylinder mit 0,1 g Tierkohle einige Sekunden stark durchgeschüttelt und die Flüssigkeit dann rasch durch ein Doppelfilter filtriert. Bei Safran, sowie bei sämtlichen vegetabilischen Zusätzen resultiert ein farbloses Filtrat, während dasjenige eines Safrans, der mit Anilinfarben gefälscht ist, meist gefärbt erscheint, ein Verhalten, das zur Erkennung der Fälschung mit Anilinfarben beitragen kann, namentlich wenn es sich um Farben handelt, welche auch kapillaranalytisch schwer nachweisbar sind (s. Tabelle II Nr. 3, 6 u. 9). Bei dieser Ausschüttelung ist jedoch stets eine Kontrolprobe mit reinem Safran erforderlich, um sich nicht in Trugschlüsse zu verirren; namentlich ist die Zeitdauer des Schüttelns möglichst kurz zu nehmen, ca. 5—10 Sekunden.

Im weiteren wurden, wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, die vorkommenden Verfälschungen für sich in genau der Weise untersucht, wie der Safran selbst, und dabei berücksichtigt: Flores

Calendulae, Flores Carthami, Lignum Santali, Schalen der Allium cepa, getrocknete Fleischfasern, Crocus vernus, Lignum Campechianum, Flores Granati, Stigmata Maidis und Curcuma. Der sog. Capsafran war trotz aller Bemühungen nicht aufzutreiben.

Bei Beurteilung der Safranfälschungen wie bei allen mikroskopischen Untersuchungen überhaupt ist die Anfertigung von Testobjekten unerläfslich.

Bei Verwendung von Blütenteilen anderer Pflanzen zur Verfälschung des Safrans sind meist die Pollenkörner das sicherste Erkennungszeichen, ferner liefert auch die Behaarung, sowie die Harzgänge Anhaltspnnkte. Die Hölzer lassen sich leicht mikroskopisch nachweisen; die Zellen der Zwiebelschalen mit ihren grofsen Oxalatkrystallen sind ebenfalls sehr charakteristisch, ebenso die Curcuma durch ihre Stärkekörner.

Schwieriger gestaltet sich die Sache bei Crocus vernus, allein das Sammeln der Pistille desselben ist so zeitraubend, dafs dies Verfälschungsmittel wohl nie ernstlich in Betracht kommen kann.

Bei der Untersuchung der fraglichen Präparate kann auch das Verhalten gegen konz. Schwefelsäure zur Entdeckung von Verfälschungen mit vegetabilischen Substanzen von Wert sein. Während Safran nur blaue Strömchen bildet, ergeben die Verfälschungen ganz anders gefärbte, braune, kirschrote oder violette Äderchen. Zu erwähnen ist jedoch, dafs bei einigem Stehen die blauen Strömchen ebenfalls in ein schmutziges Violett übergehen.

Vorzügliche Dienste leistet auch hier die Kapillaranalyse, da die oberste Zone meist sehr charakteristisch gefärbt ist, so namentlich bei Carthamus, Calendula, den Hölzern etc.

Es sei hier noch angeführt, dafs auch der Farbstoff des Crocus vernus einer chemischen Untersuchung unterzogen wurde. Pistille desselben liefs man einige Tage mit verdünntem Alkohol digerieren, verdampfte das Filtrat und untersuchte den Rückstand. Mit konzentrierter H_2SO_4 ergab sich eine intensive Dunkelgrünfärbung, mit HCl gekocht spaltete sich der Farbstoff in Zucker und einen, in Wasser unlöslichen, orangefarbenen Körper; es scheint somit der Farbstoff des Crocus vernus dem Polychroit ähnlich zu sein.

Da sich alles Übrige aus der Tabelle I ergiebt, wenden wir uns Tabelle II zu.

Dieselbe enthält die Untersuchungen über die mir zugänglichen Anilinfarben, welche für Safranverfälschung dienen sollen und als Safransurrogate den Weg in den Handel gefunden haben. Zu leichterer Orientierung wurde die Zahl, unter welcher die betreffenden Farbstoffe in den Tabellen von Schulz und Julius aufgeführt sind, angegeben, ebenso wurde, soweit es bis jetzt erforscht und sicher konstatiert ist, das physiologische Verhalten, ob giftig oder unschädlich, vorgemerkt.

Bei diesen Untersuchungen hat die Kapillaranalyse ganz prächtige Anhaltspunkte geliefert, indem die erhaltenen Streifenbilder meist aufserordentlich charakteristisch sind, so namentlich für: salpetersaures Chrysoidin, Metanilgelb, Benzoorange, Dinitrocresol, Pikrinsäure, Brillantgelb, Orange II, Tropaeolin, Ponceau II R., Tropaeolin 000 No. 2, sowie Martiusgelb und Jaune vermicelles (s. Tab. B).

Letzteres wurde als Safransurrogat für Teigwarenfabrikation empfohlen und ist auch schon in gröfserer Menge verarbeitet worden; die genaue Untersuchung ergab jedoch, dafs es sich hierbei um nichts anderes handelt, als um das giftige Martiusgelb. Wie bereits erwähnt, findet man in der Litteratur häufig die Angabe, dafs man Safran mit Äther anschütteln solle, behufs Prüfung des letzteren auf Anilinfarben; genaue Untersuchung der sämtlichen reinen Farbstoffe (nicht der Lösungen) mit chemisch reinem Äther, haben jedoch ergeben, dafs nur die allerwenigsten safranähnlichen Anilinfarben in Äther übergehen; es kann also diese Art der Untersuchung schwere Irrtümer hervorrufen, um so mehr, als auch der Safranfarbstoff etwas in Äther löslich ist. Ebenso ergab das Verhalten derselben gegen Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, sowie gegen Quecksilberoxyd kein sicheres Kriterium für die Untersuchung von Safransurrogaten. Charakteristischer dagegen ist das Auftreten verschieden gefärbter Strömchen im Schwefelsäuretropfen, dieselben können gerade in Fällen, wo die Kapillaranalyse versagt, gute Anhaltspunkte geben.

Beim Ausschütteln mit Knochenkohle, wobei wieder 10 ccm einer Lösung von ungefähr 1 : 1000 bereitet verwendet und mit 0,1 g Kohle kurze Zeit kräftig geschüttelt wurde, ergab sich in weitaus den meisten Fällen, dafs die Anilinfarbe schwerer von der Kohle aufgenommen wird, als der vegetabilische Farbstoff: es verschwindet

meist derjenige Teil der künstlichen Farbe, welcher kapillaranalytisch die unterste Zone bildet, bei zu langem Schütteln aber wird auch in vielen Fällen der Anilinfarbstoff vollständig absorbiert. Dinitrokresol, Ponceau, Metanilgelb, Martiusgelb, Pikrinsäure, Tropaeolin etc. lassen sich auf diese Weise bestens nachweisen. Tabelle B. zeigt uns das kapillare Verhalten der künstlichen Farbstoffe.

Nachdem auf den beiden ersten Tabellen die reinen Drogen und künstlichen Farben, welche zur Safranverfälschung gebraucht werden, untersucht und geprüft worden waren, wurden sowohl Mischungen von reinem Safran mit vegetabilischen Substanzen der Tabelle I, und zwar im Verhältnis von genau gleichen Teilen angefertigt, als auch von reinem Safran mit Anilinfarben der Tabelle II. Bei letzterer Mischung wurde nach einem in der Praxis gefundenen Falle in folgendem Verhältnis gemischt: Safran 50 Proz., Gips 20 Proz., Stärkemehl 10 Proz., Zucker 15 Proz., künstlicher Farbstoff 5 Proz.

Wie aus den nachstehenden Tabellen ersichtlich ist, decken sich die Resultate vollständig mit denen von I und II plus der jeweiligen Reaktion des Safrans. Dadurch ist man in Stand gesetzt, die Verfälschungen im Safran leicht aufzufinden, sei es kapillaranalytisch oder mittels des Mikroskopes und der mikrochemischen Schwefelsäurereaktion. Betrachten wir die Resultate der Untersuchungen näher, so mufs konstatiert werden, dafs weitaus die gebräuchlichsten Fälschungsmittel Safflor, Calendula und Santelholz sind, wovon namentlich ersterer sehr häufig zur Verwendung kommt. Deshalb gebrauchen auch die Händler dafür zur Täuschung des Publikums die schönen Namen Zaffranone,[1]) Safran bâtart, Safre. In einem einzigen Falle (Nr. 17) konnte Verfälschung mit Zucker und Gips konstatirt werden. Nr. 12 war mit einer Anilinfarbe, die, da das Muster zu klein war, nicht in den Bereich dieser Untersuchung gezogen worden konnte, verfälscht. Aufserdem fanden wir noch eine Reihe von Verfälschungsmitteln, die sich jedoch sämtlich entweder mikroskopisch, chemisch oder kapillaranalytisch nachweisen liefsen.

Auf die sehr verschiedenen Resultate bei der Bestimmung des Handelswerthes mittelst Chromatlösung sei hier ebenfalls aufmerksam

[1]) Safran = ital. Zafferano. Zaffranone bedeutet Safran schlechter Qualität.

gemacht, praktisch kann derselben jedoch kein zu grofser Wert zugemessen werden.

Um die vorliegende Arbeit nicht zu umfangreich werden zu lassen, wurden die kapillaranalytischen Resultate nach dem Ausschütteln der Safranlösung mit Knochenkohle nicht erwähnt, sondern ist nur die Farbe des Filtrates angeführt. Es sei jedoch bemerkt, dafs diese Filtrate beinahe ganz die gleich gefärbten Streifen und Zonen ergaben, wie die reinen Anilinfarbstoffe, nur fehlte hie und da die unsterste Zone, oder die Färbung war etwas blasser. Die mit Vegetabilien gefälschten Safrane ergaben sets ein farbloses Filtrat.

Nachdem die Untersuchungen der reinen Safrane sowie dessen Verfälschungsmittel, sowohl vegetabilische als auch künstliche Farbstoffe und Gemische derselben genau geprüft worden, sei es gestattet, in der letzten Tabelle (V) die Resultate der Untersuchung von 60 amtlich bei den Verkäufern erhobenen Safranmustern anzuführen.

Ein kleines Muster, welches sich als mit fein zerteiltem Carne secco verfälscht erwies, war leider zu klein, um analysiert werden zu können, ich begnüge mich daher damit, diesen jedenfalls sehr seltenen Fall hier nur anzuführen. Da die Aufzählung aller Einzelheiten den Rahmen der Arbeit weit übersteigen würde, sei auf das Studium der Tabellen verwiesen und begnügen wir uns daher damit, zum Schlusse noch die praktischen Resultate zusammenzustellen, welche aus den Untersuchungen sich ergeben haben und zu konstatieren, welche Bestimmungen man bei der Analyse des Safrans stets auszuführen hat.

Die Untersuchungen zerfallen in 3 Kategorien. 1) die mikroskopische und mikrochemische, 2) die chemische und 3) die physikalische.

I. Die mikroskopische Prüfung. Ein zur Untersuchung gelangendes Safranpulver soll stets unter Paraffinöl untersucht werden; in gutem Safran sind die einzelnen Partikelchen gleichmäfsig gefärbt. Zeigen sich dagegen viele weifse oder gelbliche Fragmente, welche das Aussehen des Safrans besitzen, so läfst dies den Schlufs auf Vermischung mit Feminelle oder ausgezogenem Safran zu.

Eine weitere Probe wird unter konzentrierter Schwefelsäure unter der Stativlupe geprüft. Reiner Safran giebt nur blaue Strömchen, die allmählig in schmutzig violet übergehen, während die meisten Verfälschungsmittel gewöhnlich charakteristische violette oder kirschrote Strömchen zeigen.

Eine dritte Probe endlich wird mit Chloralhydrat aufgehellt und nach mehreren Stunden mit Wasser ausgezogen, filtriert und bei stärkerer Vergrößerung untersucht. Bereits auf dem Filter erkennt man leicht die gröberen Fälschungen mit Santel- oder Kampecheholz oder solche mit Saflor. Namentlich sehe man bei der mikroskopischen Untersuchung auf die Pollenkörner, welche meist charakteristischer sind als die Blüthenteile, da es z. B. Safrane giebt, welche den Farbstoff in den dünnen Gefässen so zäh zurückhalten, dafs der Ungeübte dieselben für Harzgänge des Safflors halten könnte. Ebenso sind bei Calendula die dreiknopfigen Pollenkörner charakteristischer und sicherer zu finden als die Öltröpfchen. Bei anderen Verfälschungsmitteln wiederum sind Haare, Krystalle etc. sehr charakteristisch, sodafs keine Verwechselung stattfinden kann.

II. Die chemische Untersuchung. Bei derselben sind stets vorzunehmen die Bestimmung des Wassergehaltes und der Asche.

Es kommt häufig vor, dafs der ganze Safran im feuchten Keller gehalten wird, damit die hygroskopischen Narben möglichst viel Feuchtigkeit anziehen, so dafs auf diese Weise das Gewicht vermehrt wird. Als Maximum des Wassergehaltes ist jedenfalls 15—16 Proz. als das zulässig Höchste anzusehen.

Die durch sorgfältiges Veraschen des Safrans erhaltene Asche soll in maximo 8 Proz. desselben betragen; beim Überschreiten dieser Zahl ist auf Sand, Gips und Baryt zu prüfen. Bei dem langsamen Veraschen zeigt sich ebenfalls ein charakteristisches Verhalten des Safrans. Derselbe entwickelt einen an Safranaroma erinnernden gelben Rauch, während bei Zusatz von Zucker ein eigenthümlich stechender Geruch auftritt. Der Aschengehalt sollte stets auf lufttrockene Substanz und auf das konstante Gewicht angegeben werden.

Die Bestimmung des Handelswertes des Safrans mittels 10 prozentiger Kaliumbichromatlösung nach oben beschriebener Methode, hat einen gewissen Werth in so fern, als 50 ccm Wasser, um die Färbung einer aus Safran bereiteten Lösung (1 : 1000) anzunehmen, zirka 5—6 ccm der Bichromatlösung bedürfen. Diese

Zahl ist jedoch nur eine relative, da je nach Boden, Klima und Jahrgang auch die Menge des in den Narben aufgespeicherten Polychroits variiren wird. Bei Beurtheilung des Safrans nach dem Farbstoffgehalt muss daher sehr vorsichtig vorgegangen werden. Die Lösung von 1 : 1000 ist auf Trockengewicht des Safrans bezogen, nicht auf lufttrockenes Material.

III. Physikalische Bestimmungen. Wird Safran auf Wasser, welches sich in einem flachen Teller befindet, gestreut, so nimmt dasselbe eine intensive gelbe Farbe an, indem sich die einzelnen Partikelchen entfärben. Ist der Safran verfälscht, z. B. mit Santelholz, Kampecheholz oder Safflor, so zeigen sich hierbei zahlreiche schwarze oder rote Punkte. Es ist dies eine gute qualitative Vorprüfung. Als eine physikalische Probe, welche bei der Untersuchung des Safrans von grossem Werthe ist, muss die Kapillaranalyse angesehen werden. Durch dieselbe lassen sich sowohl die meisten vegetabilischen Substanzen, als namentlich auch fast alle Anilinfarben leicht nachweisen. Die hierzu anzuwendende Lösung des Safranfarbstoffes ist wiederum der Einfachheit halber zu 1 : 1000 angenommen worden und liefs man die Streifen zirka 3 Stunden lang in der Lösung hängen.

Zum Schlusse sei noch meinen beiden Mitarbeitern Herrn cand. pharm. Knapp aus Basel und Herrn Beuhne aus Dresden der beste Dank für ihre Mithilfe ausgesprochen.

Lugano, d. 23. Juni 1892.

einer Verfälsc
nzen.

r elt h:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	M Amylal ausgesc ergiebt
ird lb	Chloroform wird gelb; es entsteht kein Satz.	Amylal wi schwac
ird gich	Chloroform wird gelb gefärbt; bleibt farblos; es entsteht kein Satz;	Amylal wi Amyla bleibt f
10. s.	Chloroform bleibt farblos: es entsteht kein Satz.	Amylal bleibt f
11. rd -	Chloroform wird gelb; es entsteht kein Satz.	Amylal wird ge
12. rd	Chloroform wird gelbbraun gefärbt.	Amylall wird gelb

Untersuchung von reinem Safran und der zu seiner Verfälschung dienenden vegetabilischen Substanzen.

Tabelle I.

Lfd. Nr	Name des Objekts	Mikroskopischer Befund	Feuchtigkeit %	Asche auf Gesamtgewicht %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten	Verbrauch an Titrierflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1 : 10 ccm	B. Jaune brillant 1 : 1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Amylalkohol ausgeschüttelt ergiebt sich	Mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt ergiebt sich: (Nach einer Stunde.)	Mit Sublimat und KOH ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich	Bemerkungen
1	Safran, (ausgelesen rein.)	Der Inhalt der Pollenkörner ist durch eine helle Zone von der Pollenhaut geschieden, keine Harzgänge.	8,4	5,2	6,1	1) 0 — 2,0 cm dunkelorange; 2) 2,0 — 4,0 cm diffusorange; 3) 4,0 — 13,0 cm farblos; bei 13,0 cm schwach gelblich abgesetzt	5,6 ccm auf 50 ccm H_2O	11,2 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelb gefärbt.	Chloroform wird gelb; es entsteht kein Satz	Amylalkohol wird schwach gelb	Schwefelkohlenstoff wird nur Spuren gefärbt	Filtrat gelb; Niederschlag gelb. Filter farblos.	Filtrat ist farblos	
2	Flores Carthami (ausgelesen rein)	Pollenkörner sind dreiknopfig. Zellen enthalten zahlreiche Fetttropfen.	8,0	8,4	9,5	1) 0 - 12,2 cm fast farblos bei 12,2 cm leicht braun abgesetzt:	0,15 ccm auf 50 ccm H_2O	0,4 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird kaum merklich gelb gefärbt	Chloroform wird gelb gefärbt es entsteht kein Satz	Amylalkohol wird schwach gelb	Schwefelkohlenstoff wird orange gefärbt	Filtrat gelb; Niederschlag orange; Filter farblos;	Filtrat ist farblos	
3	Carthamus tinctorum (rein)	Pollenkörner sind dunkelgefärbt rund mit warziger Oberfläche Harzgänge	7,3	7,9	8,8	1) 0 — 0,5 cm röthich 2) 0,5 — 12,3 cm citronengelb; bei 12,3 cm scharf braun abgesetzt;	0,55 ccm auf 50 ccm H_2O	2,8 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt	Chloroform bleibt farblos: es entsteht kein Satz	Amylalkohol bleibt farblos	Schwefelkohlenstoff bleibt fast farblos	Filtrat schwefelgelb, Niederschlag dunkelorange; Filter farblos	Filtrat ist farblos	
4	Lignum santalinum rubrum (rein)	Erscheinen unterm Mikroskop stets rot gefärbt; Zell-Struktur charakteristisch	10,2	8,42	9,73	1) 0 — 0,5 cm schmutzigrot 2) 0,5 — 0,9 cm kräftig lebhaft rot 3) 0,9 — 12,0 cm farblos bei 12,0 cm bräulich abgesetzt:			Der Äther wird rotgelbgefärbt.	Chloroform wird rot, im auffallenden Licht sehr schön grün, es entsteht kein Satz	Amylalkohol wird bräunlich rot	Schwefelkohlenstoff wird dunkelrotbraun	Filtrat farblos; Niederschlag rotbraun Filter farblos	Filtrat ist farblos	Läßt sich der rötlichen Färbung der Lösung wegen nicht titrieren
5	Allium Cepa (getrocknete Schalen)	Die großen Zellen enthalten stets wohlausgebildete Krystalle von Calciumoxalat			4,8	1) 0 — 0,5 cm citronengelb; 2) 0,5 — 1,0 cm diffus citronengelb 3) 1,0 — 9,5 cm farblos bis rötlich; gegen 9,5 cm wird die Farbe intensiver: bei 9,5 cm scharf schwarzbraun abgesetzt:			Der Äther bleibt farblos	Chloroform bleibt farblos es entsteht kein Satz:				Filtrat ist farblos	Läßt sich der Färbung wegen nicht titrieren
6	Getrocknete Fleischfasser (rein)	Unterm Mikroskop als animalische Zellen leicht erkennbar. charakteristisch ist die Querstreifung			5,9	1) 0 — 1,0 cm farblos; bei 0,5 cm sehr schwacher Absatz: 2) 0,5 — 9,7 cm farblos; bei 9,7 cm scharf gelbbraun abgesetzt: Der Absatzstreifen ist scharf 0,5 cm breit:			Der Äther bleibt farblos	Chloroform bleibt farblos; es entsteht kein Satz	Amylalkohol bleibt farblos	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos	Filtrat schwach bläulich; Niederschlag graugrün; Filter farblos.	Filtrat ist farblos	Läßt sich der rötlichen Färbung wegen nicht titrieren
7	Crocus vernus (rein)	Vielfach verzweigte Gefäße Zellinhalt farblos			4,1	1) 0 — 1,0 cm gelblich, 2) 1,0 — 6,2 cm diffusgelblich: 3) 6,2 — 10,3 cm fast farblos bei 10,3 cm scharf bräunlich abgesetzt:	0,6 ccm auf 50 ccm H_2O	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther bleibt fast farblos	Chloroform bleibt farblos es entsteht kein Satz;	Amylalkohol bleibt fast farblos	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos	Filtrat gelb; Niederschlag braunorange; Filter farblos	Filtrat ist farblos	
8	Lignum Campechianum (rein)	Mikroskopisch an der dunklen Farbung und den wenigen Gefäßen leicht zu erkennen (Markstrahlen)			2,4	1) 0 - 0,9 cm schmutzig braunrot 2) 0,9 — 1,5 cm diffus rötlichbraun (sehr hell:) 3) 1,5 — 10,0 cm farblos bei 10,0 cm deutlich rötlichbraun abgesetzt:			Der Äther wird gelb gefärbt	Chloroform wird gelb, mit H_2O wird der Farbstoff dem Chloroform entzogen; es entsteht kein Satz	Amylalkohol wird leicht gefärbt	Schwefelkohlenstoff wird schwach rötlich	Filtrat schwach rötlichgelb; Niederschlag braungelb; Filtrat farblos	Filtrat ist farblos	Läßt sich der Färbung wegen nicht titrieren
9	Flores Granati	Sehr breite sich verzweigende Gefäßelemente, körniger Zellinhalt, sehr kleine Pollenkörner			4,4	1) 0 — 0,7 cm schmutziggelbrot; 2) 0,7 — 11,6 cm sehr schwach gelbrot: gegen 11,6 cm stärker gefärbt; bei 11,6 cm sehr dunkel und scharf braunrot abgesetzt:				Chloroform bleibt farblos: es entsteht kein Satz:	Amylalkohol bleibt farblos		Filtrat grünlichbraun; Niederschlag graugrün; Filter farblos	Filtrat ist farblos	Läßt sich der rötlichen Farbe wegen nicht titrieren
10	Stigmata Maidis	Sehr nahe aneinander liegende Gefäße. Ausfüllgewebe besteht aus langgestreckten Zellen.			7,4	1) 0 — 13,5 cm farblos; bei 0,5 cm schwacher Absatz: bei 13,5 cm scharf gelbbraun abgesetzt;			Der Äther bleibt farblos	Chloroform bleibt farblos es entsteht kein Satz	Amylalkohol bleibt farblos	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos	Filtrat farblos; Niederschlag gelborange; Filter farblos	Filtrat ist farblos	Lösung fast farblos
11	Flores Arnicae	Undeutlich gegliederten Haaren sofort erkennbar			7,1	1) 0 — 14,3 cm farblos; bei 14,3 cm scharf grau abgesetzt:	0,2 ccm auf 50 ccm H_2O	0,8 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich	Chloroform wird gelb; es entsteht kein Satz	Amylalkohol wird gelblich.	Schwefelkohlenstoff bleibt fast farblos	Filtrat schwach gelblich; Niederschlag dunkelorange; Filter farblos	Filtrat ist farblos	Lösung fast farblos
12	Curcuma	Form der Stärke und der Zellen sehr charakteristisch				1) 0 — 1,2 cm hellbräunlich; 2) 1,2 — 13,6 cm farblos; 3) 13,6 cm scharf bräunlich abgesetzt:	0,1 ccm auf 50 ccm H_2O	0,2 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird gelbbraun gefärbt.	Chloroform wird gelbbraun gefärbt.	Amylalkohol wird gelbbraun	Schwefelkohlenstoff wird sehr schwach gefärbt	Filtrat ist gelb; Niederschlag dunkelorange	Filtrat ist farblos	

Untersuchung einiger zur Verfälschung des Safrans dienenden künstlichen Farbstoffe.

Tabelle II.

Laufende No.	Name des Objektes	Schulz und Julius No.	Capillaranalytisches Verhalten.	Die wässrige Lösung verhält sich gegen: HCl	Die wässrige Lösung verhält sich gegen: NH_3	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Amylalkohol ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Sublimat und KOH ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mit Schwefelsäure unter der Stativlupe beobachtet ergiebt sich:	Mit Thierkohle ausgeschüttelt ergiebt sich:	Physiologische Wirkung
1	Salpetersaures Chrysoidin Lösung 1:1000	—	1) 0—0,8 cm rotorange; 2) 0,8—2,3 cm gelborange; 3) 2,2—11,6 cm farblos; bei 11,6 kaum merklich abgesetzt.	Die Lösung wird heller mehr rötlich	Die Lösung bleibt unverändert.	Ist schwach löslich in Äther	Chloroform wird stark orange gefärbt	Amylalkohol wird dunkelorange.	Schwefelkohlenstoff wird stark grünlichgelb.	Filtrat fast farblos; Niederschlag bräunlich orange; Filter farblos	Es bilden sich citronengelbe Strömchen	Das Filtrat ist gelb mit grünlichem Stich.	unschädlich
2	Metanilgelb Lösung 1:1000	84.	1) 0—1,4 cm rötlichlichtgelb; 2) 1,4—12,5 cm hellorangegelb; bei 10,8 cm scharf abgesetzt.	Die Lösung wird dunkel braunrot gefärbt.	Die Lösung bleibt unverändert.	Ist fast unlöslich	Chloroform wird hell citronengelb gefärbt.	Amylalkohol wird stark citronengelb.	Schwefelkohlenstoff wird schwach gelb.	Filtrat citronengelb; Niederschlag hell orange; Filter farblos.	Es bilden sich orangeorange Strömchen	Das Filtrat ist lichtgelb.	giftig.
3	Chinolingelb Lösung 1:1000	936.	1) 0—2,3 cm citronengelb; 2) 2,3—4,3 cm sehr schwach gelb; 3) 4,3—9,9 cm farblos; bei 9,9 cm sehr schwach abgesetzt.	Die Lösung bleibt unverändert.	Die Lösung bleibt unverändert.	Ist unlöslich.	Chloroform wird hell citronengelb gefärbt.	Amylalkohol wird citronengelb	Schwefelkohlenstoff wird schwach orange.	Filtrat grünlichgelb; Niederschlag dunkelorange; Filter fast farblos.	Es bilden sich dunkelorange gefärbte Strömchen	Das Filtrat ist gelblich	?
4	Benzoorange Lösung 1:1000 a. d. Fabrik Bayer & Co., Elberfeld.	—	1) 0—1,0 cm ziegelrot; 2) 1,0—1,5 cm diffusziegelrot; 3) 1,5—5,8 cm leicht rötlich gefärbt 4) 5,8—11,8 cm farblos; bei 11,8 schwach abgesetzt.	Es entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag.	Die Lösung bleibt unverändert.	Löst sich nicht.	Chloroform bleibt farblos.	Amylalkohol wird leicht rötlich.	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos.	Filtrat hellrosa Niederschlag hellbräunlich; Filter leicht rosa gefärbt.	Es bilden sich violette Strömchen.	Das Filtrat ist bräunlichgelb.	?
5	Dinitroparakresol Lösung 1:1000	—	1) 0—8,5 cm lichtrotgelb; 2) 8,5—10,3 cm stärker rotgelb; bei 10,3 cm kräftig rotgelb abgesetzt.	Die Lösung wird entfärbt.	Die Lösung wird orangefarben	Löst sich vollständig	Chloroform wird stark gelb gefärbt.	Amylalkohol wird stark gelb gefärbt.	Schwefelkohlenstoff wird stark grünlich-gelb.	Filtrat orange (dunkel); Niederschlag braunorange; Filter hellorange.	Es bilden sich gelbe Strömchen.	Das Filtrat ist bräunlichgelb.	giftig
6	Auramin Lösung 1:1000	166.	1) 0—3,3 cm stark citronengelb; 2) 3,2—11,1 cm farblos; bei 11,1 cm sehr schwach abgesetzt	Die Lösung wird intensiver gefärbt	Es bildet sich ein weisser Niederschlag.	Ist unlöslich.	Chloroform wird stark gelb gefärbt.	Amylalkohol wird stark grünlich gelb gefärbt.	Schwefelkohlenstoff wird schwach gelb-gefärbt.	Filtrat farblos. Niederschlag gelb; Filter farblos. Bei Zusatz von Sublimat entsteht Niederschlag.	Es bildet sich ein rotvioletter Niederschlag	Das Filtrat ist hellgelb	?
7	Pikrinsäure Lösung 1:1000	3.	0—13,6 gleichmässige hellcitronengelbe Zone; bei 13,6 scharf gelb abgesetzt	Die Lösung bleibt unverändert.	Die Lösung bleibt unverändert.	Löst sich vollständig	Chloroform bleibt farblos.	Amylalkohol wird schwach grüngelb gefärbt	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos.	Filtrat schwefelgelb; Niederschlag hellorange; Filter schwefelgelb gefärbt	Es bilden sich gelbe Strömchen.	Das Filtrat ist gelb mit grünlichem Stich.	giftig
8	Brillantgelb Lösung 1:1000 a. d. Fabrik Bayer & Co., Elberfeld	14.	1) 0—2,2 cm kräftig orange; 2) 2,2—3,0 cm diffusorange; 3) 3,0—6,3 cm leicht orangegefärbt 4) 6,3—14,2 cm farblos; bei 14,2 leicht abgesetzt	Es entsteht ein violetter Niederschlag.	Die Lösung wird intensiver gefärbt	Fast unlöslich	Chloroform bleibt farblos.	Amylalkohol wird hellorange gefärbt.	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos.	Filtrat blutrot; Niederschlag licht chocoladebraun; Filter blutrot	Es bilden sich kirschrote Strömchen.	Das Filtrat ist gelblich	unschädlich.
9	Curcumin Lösung 1:1000	21.	1) 0—0,9 cm kräftig rotorange; 2) 0,9—12,5 cm farblos; bei 12,5 sehr schwach abgesetzt.	Es bildet sich ein blauer dunkler Niederschlag	Die Lösung wird dunkler gefärbt	Ist unlöslich	Chloroform bleibt farblos	Amylalkohol wird leicht gelb gefärbt	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos	Filtrat leicht gelbgrünlich; Niederschlag hellorange; Filter farblos	Es bilden sich rotviolette Strömchen	Das Filtrat ist bräunlichgelb.	
10	Orange II Lösung 1:1000	81.	1) 0—5,8 cm rötlichflussfarben 2) 5,8—14,3 cm farblos; bei 14,3 cm schwach abgesetzt	Es bildet sich ein brauner flockiger Niederschlag	Die Lösung wird dunkelbraunrot gefärbt.	Ist sehr schwer löslich.	Chloroform wird rötlichorange gefärbt	Amylalkohol wird dunkelorange gefärbt	Schwefelkohlenstoff wird schwach rötlich orange gefärbt.	Filtrat dunkelorange; Niederschlag gelblichorange; Filter lachsfarben.	Es bilden sich carminrote Strömchen.	Das Filtrat ist röthch orange	giftig
11	Chrysophenin Lösung 1:1000	158.	1) 0—0,5 cm citronengelb; 2) 0,5—12,5 cm farblos; bei 12,5 cm sehr schwach abgesetzt	Es bildet sich ein dunkler rotvioletter Niederschlag	Die Lösung bleibt unverändert	Ist unlöslich.	Chloroform bleibt farblos.	Amylalkohol wird gelb gefärbt.	Schwefelkohlenstoff wird schwach rötlich gefärbt	Filtrat farblos Niederschlag orange; Filter farblos	Es bilden sich kirschrote Strömchen.	Das Filtrat ist gelblich.	?
12	Tropaeolin D Lösung 1:1000	82.	1) 0—10,0 cm lichtorange; 2) 10,0—11,5 cm farblos; bei 11,5 sehr schwach abgesetzt	Es bildet sich ein zinnoberroter Niederschlag.	Die Lösung bleibt unverändert	Ist unlöslich	Chloroform bleibt farblos.	Amylalkohol wird hellorange gefärbt	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos.	Filtrat hellorange. Niederschlag braunorange; Filter lichtorange gefärbt.	Es bilden sich gelbbraune Strömchen.	Das Filtrat ist orangefarben.	?
13	Ponceau 2 R Lösung 1:1000	51.	1) 0—11,3 cm ponceau; 2) 11,3—12,6 cm diffusponceaufarben; 3) 12,6—13,0 cm farblos; bei 13,0 cm scharf ponceau abgesetzt	Die Lösung bleibt unverändert.	Die Lösung bleibt unverändert	Ist unlöslich	Chloroform bleibt farblos.	Amylalkohol wird ponceaufarben gefärbt	Schwefelkohlenstoff bleibt farblos	Filtrat braunrot; Niederschlag hellorange. Filter fleischfarben	Es bilden sich carminrote Strömchen.	Das Filtrat ist röthch orange	unschädlich.
14	Tropaeolin 00 No. 2 Bayer & Co.	81.	1) 0,0—10,2 Saumonfarben: 2) 10,2—13,3 farblos; 3) 13,3—13,5 leicht gelblich abgesetzt	Die Lösung wird zuerst kirschrot dann gefällt.	Die Lösung wird braunrot.	Ist unlöslich.	Chloroform wird lachsfarben.	Amylalkohol löst den Farbstoff.	Bleibt farblos	Filtrat fast farblos; Niederschlag orange.	Es bilden sich kirschrote Strömchen	Das Filtrat ist fast farblos	unschädlich
15	Martiusgelb.	12.	1) 0,0—10,5 schwefelgelb; 2) 10—13,2 farblos; 3) 13,3—13,4 leicht gelblich abgesetzt	Die Lösung wird entfärbt	Die Lösung wird dunkler gelb.	Färbt Äther gelb.	Ist in Chloroform unlöslich	Löst sich mit hellorangener Farbe.	Unlöslich.	Filtrat schwach gelb; Niederschlag hellorange	Es bilden sich blauviolette Strömchen.	Das Filtrat ist gelb	giftig
16	Jaune vermicelles de Paris	—	1) 0,0—9,0 schwefelgelb; 2) 9,0—12,5 farblos; 3) 12,5 leicht gelb abgesetzt	Die Lösung wird fast entfärbt	Die Lösung wird hell orange.	Löst sich zum Teil in Äther mit citronengelber Farbe.	Ist unlöslich in Chloroform	Geht in Amylalkohol über	Unlöslich.	Filtrat schwach gelb; Niederschlag hellorange.	Es bilden sich blauviolette Strömchen	Das Filtrat ist gelb	giftig

Untersuchung Tabelle I besprochenen

Tabelle III.

Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Feu tigk %	Mit Aether ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt ergiebt sich:
1.	Safran und Flores Calendulae (50 %)	9.	Der Aether wird gelblich gefärbt.	Chloroform wird gelb: es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.
				Satz.	
9.	Safran und Stigmata Maidis (50 %)		Der Aether wird nur ganz schwach gefärbt.	Chloroform wird gelblich: es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.
10.	Safran und Flores Arnicae (50 %)		Der Aether wird gelblich gefärbt.	Chloroform wird gelblich gefärbt.	Filtrat ist farblos.
11.	Safran teilweise ausgezogen.	10	Der Aether wird gelblich gefärbt.	Chloroform wird leicht gelblich gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos,
12.	Safran mit 50 % Curcuma			—	Filtrat ist farblos.

Untersuchung der Gemische von reinem Safran mit den unter Tabelle I besprochenen vegetabilischen Substanzen.

Tabelle III.

Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Feuchtigkeit %	Asche auf Gesammtgewicht %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O. A. Kali bichrom 1 : 10	B. Jaune brillante 1 : 100	Mit Aether ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt ergiebt sich:
1	Safran und Flores Calendulae (50 %)	9,3	7,2	8,1	1) 0 — 1,5 cm orange; 2) 1,5 — 3,0 cm diffusorange; 3) 3,0 — 11,5 cm lichtcitronengelb; bei 11,5 cm scharf braungelb abgesetzt	3,4 ccm auf 50 ccm H_2O.	12,3 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Aether wird gelblich gefärbt	Chloroform wird gelb; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos
2	Safran und Carthamus (50 %)	9,0	6,8	7,5	1) 0 — 2,0 cm orange; 2) 2,0 — 3,5 cm diffusorange 3) 3,5 — 9,8 cm citronengelb; bei 9,8 cm sehr charakteristisch braun abgesetzt.	4,0 ccm auf 50 ccm H_2O.	4,0 ccm auf 50 ccm H_2O.	Der Aether wird gelblich gefärbt	Chloroform wird gelb; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
3	Safran und Sant-Holz (50 %)	8,7	7,9	8,5	1) 0 — 1,5 cm dunkelorange; bei 0,5 cm rötlicher Absatz. 2) 1,5 — 2,5 cm diffusorange, 3) 2,5 — 9,5 cm farblos; bei 9,5 cm unmerklicher Absatz.	2,3 ccm auf 50 ccm H_2O.	5,4 ccm auf 50 ccm H_2O.	Der Aether wird rötlichgelb gefärbt.	Chloroform wird rötlich; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
4	Safran und Crocus vernus (50 %)	8,9	7,5	8,4	1) 0 — 1,2 cm lichtorange; 2) 1,2 — 2,5 cm diffusorange; 3) 2,5 — 5,0 cm schwach citronengelb; 4) 5,0 — 10,5 cm farblos; bei 10,5 cm sehr schwach abgesetzt	1,6 ccm auf 50 ccm H_2O	3,8 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Aether wird sehr schwach gefärbt	Chloroform wird gelblich; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
5	Safran und Allium-Schalen (50 %)				1) 0 — 1,5 cm lichtorange; 2) 1,5 — 3,4 cm diffuslichtorange; 3) 3,4 — 10,4 cm farblos; bei 10,4 cm scharf dunkelrotbraun abgesetzt	2,8 ccm auf 50 ccm H_2O.	5,9 ccm auf 50 ccm H_2O.	Der Aether wird kaum merklich gelb gefärbt	Chloroform wird gelblich; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
6	Safran und Lignum Campechianum (50 %)	10,3	7,9	8,7	1) 0 — 2,0 cm dunkelorange; (bei 0,5 Absatz); 2) 2,0 — 3,6 cm diffusorange 3) 3,6 — 12,7 cm. farblos; bei 12,7 cm charakteristischer dunkler Absatz.	lässt sich der Farbe wegen nicht titriren		Der Aether nimmt nur Spuren gelben Farbstoffs auf	Chloroform wird gelblich; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
7	Safran und getrocknete Fleischfaser (50 %)			5,2	1) 0 — 1,5 cm orange; 2) 1,5 — 3,0 cm diffusorange; 3) 3,0 — 11,0 cm farblos; bei 11,0 cm charakteristischer 0,5 mm breiter bräunlicher Absatz	4,5 ccm auf 50 ccm H_2O.	6,9 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Aether nimmt nur Spuren gelben Farbstoffs auf	Chloroform wird gelblich; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
8	Safran und Flores Granat (50 %)				1) 0 — 1,4 cm orange (bei 0,5 schwacher Absatz); 2) 1,4 — 3,5 cm diffusorange; 3) 3,5 — 11,2 cm farblos; bei 11,2 sehr scharf dunkelbraunrot abgesetzt.	6,4 ccm auf 50 ccm H_2O.	8,6 ccm auf 50 ccm H_2O.		Chloroform wird gelblich; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
9	Safran und Stigmata Maidis (50 %)			8,7	1) 0 — 2,5 cm orange; 2) 2,5 — 5,3 cm diffusorange; 3) 5,3 — 12,8 cm farblos; bei 12,8 cm scharf braungelb abgesetzt	5,8 ccm auf 50 ccm H_2O	7,3 ccm auf 50 ccm H_2O.	Der Aether wird nur ganz schwach gefärbt.	Chloroform wird gelblich; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos
10	Safran und Flores Arnicae (50 %)			7,2	1) 0 — 3,0 cm orange; 2) 3,0 — 5,7 cm diffusorange; 3) 5,7 — 12,7 cm farblos; bei 12,7 cm scharf grau abgesetzt;	4,7 ccm auf 50 ccm H_2O.	7,0 ccm auf 50 ccm H_2O.	Der Aether wird gelblich gefärbt.	Chloroform wird gelblich gefärbt	Filtrat ist farblos
11.	Safran teilweise ausgezogen.	10,1	6,4	7,2	1) 0 — 1,7 cm orange; 2) 1,7 — 3,1 cm diffusorange; 3) 3,1 — 11,0 cm farblos; bei 11,0 cm schwach abgesetzt;	4,6 ccm auf 50 ccm H_2O.	5,4 ccm auf 50 ccm H_2O.	Der Aether wird gelblich gefärbt.	Chloroform wird leicht gelblich gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.
12.	Safran mit 50 % Curcuma				1) 0 — 2,0 dunkelorange; 2) 2,0 — 4,2 cm hellorange; 3) 4,2 — 16,0 cm farblos; bei 16,0 cm schwach bräunlich abgesetzt	5,0 ccm auf 50 ccm H_2O.	6,3 ccm auf 50 ccm H_2O.			Filtrat ist farblos.

ins mit künstlichen

Tabelle IV

			Satz.	braun.	
12.	Safra 5 Chino	Äther wird renweise ge gefärbt.	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz.	Filtrat grünlich-gelb; Filterrückstand bräunlichgelb;	Filtrat ist gelblich.
13.	Safra 5 Brilla	er Äther bt farblos.	Chloroform wird hell orangegelb gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat grünlich-gelb: Filterrückstand grünlichgelb;	Filtrat gelblich.
14.	Safra 5 Trop 000	Äther wird r schwach gefärbt.	Chloroform bleibt farblos.	Filtrat hell orange; Filterrückstand orange;	Filtrat fast farblos.
15.	Safra 5 Marti	er Äther bt farblos.	Chloroform bleibt farblos.	Filtrat gelb; Filterrückstand dunkelorange.	Filtrat gelb.
16.	Safra Ja verm	er Äther bt farblos.	Chloroform sehr schwach gefärbt.	Filtrat gelb; Filterrückstand dunkelorange;	Filtrat gelb.

Untersuchungen von Gemischen des reinen Safrans mit künstlichen Farbstoffen der Tabelle II.

Tabelle IV.

Lfd. Nr.	Name des Objektes	Mikroskopischer Befund	Asche in %	Kapillaranalytisches Verhalten	Verbrauch an Titrierflüssigkeit A. Kali bichromicum 1 : 10	B. Janus brillant 1 : 1000	Mit Äther ausgeschüttelt ergabt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergibt sich:	Mit Schlämmt und KOH geschüttelt u. sofort filtriert ergibt sich	Mit thierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergibt sich:
1	Safran und 5 % Chrysophenin	Bei Reaktion mit H_2SO_4 bildet der Safran blaue Strömchen, während Chrysophenin kirschrote Strömchen bildet	5,87	1) 0 – 2,0 cm orange 2) 2,0 – 4,5 cm diffusorange 3) 4,5 – 5,5 cm schwachgelblich 4) 5,5 – 14,5 cm farblos bei 14,5 cm charakteristisch gelbbrauner Absatz	7 ccm auf 50 ccm H_2O	9,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelb gefärbt	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz		Filtrat ist gelblich
2	Safran und 5 % Metanilgelb	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue, Metanilgelb braunorange gefärbte Strömchen	2,96	1) 0 – 2,5 cm orange 2) 2,5 – 5,0 cm diffusorange 3) 5,0 – 14,5 cm schwachrotorangegelb, bei 13,5 cm sehr stark citronengelb abgesetzt	4,8 ccm auf 50 ccm H_2O	7,2 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelb gefärbt	Chloroform bleibt farblos evententuell kein Satz		Filtrat ist [illegible]
3	Safran und 5 % Dinitropara kresol	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue Dinitroparakresol gelbe Strömchen	4,76	1) 0 – 2,0 cm orange 2) 2,0 – 4,7 cm diffusorange 3) 4,7 – 14,5 cm sehr schwach orange gefärbt bei 14,5 scharf orangeabgesetzt	4,5 ccm auf 50 ccm H_2O	6,0 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird stark gelb gefärbt	Chloroform bleibt fast farblos, es entsteht kein Satz	Filtrat ist gelblichgelb opalisierend	Filtrat ist hellgelblichgelb
4	Safran und 5 % Benzo-Orange	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue, Benzo-Orange violette Strömchen	2,8	1) 0 – 0,7 cm rotorange bei 0,7 cm 3 mm breiter, stark rötlichorangefärbter Absatz. 2) 0,7 – 2,2 cm gelborange. 3) 2,2 – 4,5 cm diffusgelborange. 4) 4,5 – 15,5 cm farblos bei 15,5 cm schwach rötlichorange gefärbter Absatz	5,4 ccm auf 50 ccm H_2O	8,0 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird nur spurenweise gefärbt	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz	Filtrat ist gelblichgelb opalisierend. Filterrückstand ist hell bräunlich-gelb	Filtrat ist bräunlichgelb
5	Safran und [illegible] Tropaeolin D	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue [illegible] Tropaeolin D. gelbbraune Strömchen	[illegible]	1) [illegible] 1,7 cm orange. 2) 1,7 – 4,5 cm diffusorange 3) [illegible] cm orange 5,7 cm 4) 10,5 – 14,7 cm farblos. bei 14,7 hicht gelbbraun ab-[illegible]	Die Titrierflüssigkeit ist [illegible]	20,3 ccm [illegible]	Der Äther [illegible] gefärbt	Chloroform bleibt farblos, [illegible] Satz	Filtrat ist orangefarbig	Filtrat ist [illegible]
6	Safran und 5 % Ponceau 2 R	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue, Ponceau karminrote Strömchen	2,86	1) [illegible] cm braunorange 2) [illegible] 4,9 cm diffusbraunorange 3) 4,9 – 8,4 cm ponceaurote Zone 4) 8,4 – 12,0 cm schwach rötlich fast farblos bei 12,0 stark rotbraun ab-gesetzt	lässt sich der rötlichen Farbe wegen nicht titrieren		Der Äther wird schwach rötlichgelb	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz	Filtrat ist grünlichgelb. Filterrückstand ist hellbraun	Filtrat ist rötlich-orange
7	Safran und 5 % salpetersaures Chrysoidin	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue salpetersaures Chrysoidin citronengelbe Strömchen	2,3	1) 0 – 1,0 cm orange. 2) 1,0 – 4,7 cm diffusbräunlichorange 3) 4,7 – 5,4 cm schwach gelblich. 4) 5,4 – 14,0 cm farblos. bei 14,0 schwach gelb abgesetzt	5,1 ccm auf 50 ccm H_2O	9,4 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird stark gelb gefärbt	Chloroform wird dunkelgelb, es entsteht kein Satz	Filtrat ist grünlichgelb. Filterrückstand ist hellbraun	Filtrat ist grünlichgelb
8	Safran und 5 % Cyanin	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue, Cyanin rötlich violette Strömchen	3,13	1) 0 – 0,5 cm orange; bis 0,5 cm dunkler Absatz 2) 0,5 – 2,0 cm hellorange 3) 2,0 – 4,3 cm diffusblechorange 4) 4,3 – 12,2 cm farblos. bei 12,2 cm schwach hellbraun [illegible]	[illegible] 6,3 ccm auf 50 ccm H_2O	9,3 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird purpurenweise gefärbt	Chloroform bleibt fast farblos evententuell [illegible] Satz		Filtrat ist [illegible]
9	Safran und 5 % Auramin O.	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue Strömchen, Auramin gelbe rotvioletten Niederschlag	2,59	1) 0 – 1,0 cm stark gelborange 2) 1,0 – 2,0 cm lichter-citronengelb; 3) 2,0 – 5,0 cm gelborange (Diffus) 4) 5,0 – 13,0 cm farblos; bei 13,0 cm hellgelb abgesetzt	2,1 ccm auf 50 ccm H_2O	5,8 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther bleibt farblos	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz	Filtrat leicht rosarot. Filterrückstand citronengelb	Filtrat ist hellgelb
10	Safran und 5 % Orange II	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue, Orange II carminrote Strömchen	20,4	1) 0 – [illegible] rotorange, 2) [illegible] 4,3 cm diffusrotorange 3) 4,3 – 6,0 cm rötlich fleischfarbe; 4) 6,0 – 13,0 cm farblos. bei 13,0 cm rötlichbraun abgesetzt;	17,9 ccm auf 50 ccm H_2O	16,8 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird spurenweise rötlich gefärbt	Chloroloform bleibt farblos es entsteht kein Satz	Filtrat rötlich-orange. Filterrückstand grünlichgelb.	Filtrat ist rötlichorange
11	Safran und 5 % Pikrinsäure	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue Strömchen, die sofort durch Pikrinsäure in violett übergehen	2,16	1) 0 – 1,0 cm gelborange; 2) 1,0 – 11,8 cm hellgrünlichgelb 3) 7,0 – 11,8 cm leicht citronengelb bei 11,8 cm stärker citronengelb und scharf abgesetzt	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,4 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird stark gelb gefärbt	Chloroform bleibt fast farblos, es entsteht kein Satz	Filtrat grünlichgelb. Filterrückstand schokoladenbraun	Filtrat ist grünlichgelb
12	Safran und 5 % Chinolingelb	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue, Chinolingelb dunkel-orangegefärbte Strömchen	3,3	1) 0 – 1,8 cm gelborange 2) 1,8 – 5,5 cm diffusgelborange. 3) 5,5 – 8,0 cm citronengelb. 4) 8,0 – 11,4 cm farblos; bei 11,4 cm scharf braunlich abgesetzt.	4,4 ccm auf 50 ccm H_2O	7,6 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird spurenweise orange gefärbt.	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz	Filtrat grünlichgelb. Filterrückstand braunlichgelb.	Filtrat ist goldlich
13	Safran und 5 % Brillantgelb	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue Brillantgelb kirschrote Strömchen	2,74	1) 0 – 0,8 cm dunkelorange, bis 0,8 dunkler Absatz. 2) 0,8 – 9,2 cm orange 3) 9,2 – 4,7 [illegible] 4) 4,2 – 11,8 cm farblos; bei 11,8 cm scharf braungelb abgesetzt.	9,9 ccm auf 50 ccm H_2O		Der Äther bleibt farblos	Chloroform wird [illegible] hell orangegelb gefärbt, es entsteht kein Satz	Filtrat grünlichgelb. Filterrückstand grünlichgelb	Filtrat gelblich
14	Safran und 5 % Tropaeolin [illegible]	Auf Zusatz von H_2SO_4 bildet Safran blaue, Tropaeolin kirschrote Strömchen	20,8	1) 0 – 1,2 cm lichtorange. 2) 1,2 – 4,5 cm diffusorange. 3) 4,5 – 10,2 cm farblos. 4) 10,2 – 14,0 cm farblos und dann leicht gelb abgesetzt	10 ccm	47,0 ccm	Der Äther wird sehr schwach gefärbt	Chloroform bleibt farblos	Filtrat hell orange. Filterrückstand orange.	Filtrat fast farblos
15	Safran und 5 % Martiusgelb	Auf Zusatz von H_2SO_4 bilden sich kurze zackige ab-blauviolette Strömchen	2,1	1) 0 – 1,3 cm orange. 2) 1,3 – 2,2 cm diffusorange. 3) 2,2 – 10,3 cm citronengelb. 4) 10,3 – 14,4 cm farblos. dann hellgelb abgesetzt	14 ccm	10,5 ccm	Der Äther bleibt farblos	Chloroform bleibt farblos	Filtrat gelb; Filterrückstand dunkelorange.	Filtrat gelb
16	Safran und [illegible] vermicelles	Auf Zusatz von H_2SO_4 nur blaue Strömchen	2,74	1) 0 – 1,5 orange. 2) 1,5 – 2,4 cm diffusorange 3) 2,4 – 10,2 cm citronengelb; 4) 10,2 – 14,4 cm farblos. dann gelb abgesetzt.	3,5 ccm	[illegible]	Der Äther bleibt farblos	Chloroform sehr schwach gefärbt	Filtrat gelb; Filterrückstand dunkelorange;	Filtrat gelb.

Untersuchungen von Handelssafran.

Tabelle V.

Lfd. Nr.	Name des Objectes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1 : 10 ccm	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O B. Jaune brillante 1 : 1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
1	Safran.	Gemisch von Safran mit fremden organischen Substanzen.	9,5	7,4	8,2	1) 0 — 2,0 cm dunkelorange; 2) 2,0 — 4,0 cm diffusorange; 3) 4,0 — 10,9 cm farblos; bei 10,9 cm leicht bräunlich abgesetzt.	4,8 ccm auf 50 ccm H_2O	15,0 ccm auf 50 ccm H_2O		—	Filtrat ist farblos.	—
2	Safran.	Gemisch von Safran, Saflor, Santelholz und Ringelblume.	10,2	9,4	10,2	1) 0 — 0,6 cm rötlich; 2) 0,6 — 11,7 cm citronengelb; bei 11,7 cm scharf bräunlich abgesetzt.	—	—	Der Äther wird braungelb gefärbt.	Chloroform wird dunkel gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 wird die Substanz nur gebräunt.
3	Safranone.	Gemisch von Santelholz und Carthamus.	9,7	7,2	8,0	1) 0 — 0,6 cm rötlich; 2) 0,6 — 10,1 cm citronengelb; bei 10,1 cm. bräunlich abgesetzt.	1,3 ccm auf 50 ccm H_2O	4,6 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach rötlich gefärbt.	Chloroform wird rötlich, es entsteht Bodensatz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 wird die Hauptmasse gebräunt, es entstehen nur wenig blaue Strömchen.
4	Safran.	Safran vermischt mit Carthamus.	10,2	5,4	6,4	1) 0 — 2,4 cm dunkelorange; 2) 2,4 — 3,4 cm diffusorange; 3) 3,4 — 4,4 cm citronengelb; 4) 4,4 — 12,3 cm farblos; bei 12,3 cm schwach bräunlich abgesetzt.	—	—	Der Äther wird kaum merklich gelb gefärbt.	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich schwach rötlichgelbe Strömchen.
5	Safran.	Safran vermischt mit sehr viel Carthamus.	9,4	8,2	9,8	1) 0 — 2,1 cm dunkelorange; 2) 2,1 — 4,0 cm diffusorange; 3) 4,0 — 5,7 cm citronengelb; 4) 5,7 — 12,6 cm farblos; bei 12,6 cm schwach bräunlich abgesetzt.	6,9 ccm auf 50 ccm H_2O	13,2 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird kaum merklich gelb gefärbt.	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—

Lfd. Nr.	Name des Objectes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1 : 10 ccm	B. Jaune brillant 1 : 1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
6	Safran.	Nur Carthamus und Santelholz	7,6	8,1	9,3	1) 0 — 0,5 cm rötlich; 2) 0,5 — 11,8 cm citronengelb; bei 11,8 cm stark citronengelb abgesetzt.	—	—	—	—	Filtrat ist farblos.	—
7	Safran.	Rein.	8,5	6,1	6,9	1) 0 — 2,1 cm dunkelorange; 2) 2.1 — 3,5 cm diffusorange; 3) 3,5 — 10,9 cm farblos; bei 10,9 cm gelblich abgesetzt.	4,3 ccm auf 50 ccm H_2O	9,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther bleibt fast ungefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.
8	Safran.	Rein.	9,7	5,3	6,1	1) 0—2,4 cm dunkelorange; 2) 2—3,5 cm diffusorange; 3) 3,5—10,8 cm farblos; bei 10,8 cm gelblich abgesetzt.	4,3 ccm auf 50 ccm H_2O	9,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird stark gelblich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.
9	Safranone.	Besteht nur aus Santelholz.	5,4	4,1	4,9	1) 0—0,5 cm rötlich; 2) 0,5—1,3 cm schmutzigrot; 3) 1,3—13,4 cm farblos; bei 13,4 cm schwach bräunlich abgesetzt.	—	-	Der Äther wird rötlich gelb gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	-
10	Safran.	Rein.	9,5	6,7	7,4	1) 0—1,1 cm dunkelorange; 2) 1,1—2,0 cm diffusorange; 3) 2,0—10,0 cm farblos; bei 10,0 cm sehr schwach abgesetzt.	4,9 ccm auf 50 ccm H_2O	15,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird gelblich gefärbt.	Chloroform wird nicht gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	--
11	Safran.	Gemisch von Safran, Ringelblume und fremdartigen Mineralsubstanzen.	14,9	6,4	7,9	1) 0—0,7cm schmutzigbraun; 2) 0,7—1,6 cm diffusschmutzigbraun; 3) 1,6—2,8 cm rötlich; 4) 2,8—10,0 cm citronengelb; bei 10,0 cm schwach bräunlich abgesetzt.	2,9 ccm auf 50 ccm H_2O	14,4 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	Chloroform bleibt fast farblos, es entsteht ein Satz.	Filtrat ist farblos.	--

Lfd. Nr.	Name des Objectes.	Mikroscopischer Befund,	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1 : 10 ccm	B. Jaune brillant 1 : 1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
12	Safranone.	Gemisch von Saflor, Ringelblume und Santelholz (gefärbt mit Anilinfarbstoff).	10,2	6,7	7,5	1) 0—0,7 cm rötlich; 2) 0,7—12,3 cm farblos: bei 12,3 cm leicht abgesetzt.	0,1 ccm auf 50 ccm H_2O	1,2 ccm auf 50 ccm H_2O	—	—	Filtrat ist gelblich. Beweist das Vorhandensein eines fremden Farbstoffes.	—
13	Safranone.	Gemenge von Carthamus und Safran.	10,2	5,1	6,3	1) 0—1,5 cm lichtorange; 2) 1,5—3,5 cm diffuslichtorange; 3) 3,5—5,7 cm citronengelb; 4) 5,7—14,6 cm farblos; bei 14,6 cm bräunlich abgesetzt.	2,9 ccm auf 50 ccm H_2O	14,4 ccm auf 50 ccm H_2O	—	—	Filtrat ist farblos.	—
14	Safranone.	Gemisch von Ringelblume, Saflor und Saegemehl.	9,6	16,8 27 % in HCl unlöslich.	18,9	1) 0—13 cm stark lichtbraungelb; 2) 13—14,0 cm farblos: bei 14,0 cm scharf lichtbraun abgesetzt.	4,2 ccm auf 50 ccm H_2O	11,6 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird leicht gelblich gefärbt.	Chloroform wird schwach gelb gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich gelbe Strömchen.
15	Safran.	Safran mit nur Spuren von Saflor und Ringelblume.	8,9	6,3	6,9	1) 0—2 cm dunkelorange; 2) 2—4,0 cm lichtorange; 3) 4,0—9,0 lichtgelb; 4) 9,0—14,8 cm farblos: cei 14,8 schwach braun abgesetzt.	3,1 ccm auf 50 ccm H_2O	9,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.
16	Safran.	Safran vermengt mit viel Saflor.	11,4	8,0 19 % in HCl unlöslich	9,1	1) 0—2,0 cm dunkelorange; 2) 2,0—3,5 cm lichtorange; 3) 3,5—8,5 cm gelblich; 4) 8,5—13,4 cm farblos; bei 13,4 cm sehr schwach abgesetzt.	3,0 ccm auf 50 ccm H_2O	6,1 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	Chloroform wird stark gefärbt, es entsteht ein schwacher Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.
17	Safran.	Mineralische Substanzen mit Safran gemengt (Gips- und Zuckerzusatz).	13,2	12,2 31,6% in HCl unlöslich	14,1	1) 0—1,3 cm dunkelorange; 2) 1,3—2,8 cm lichtorange; 3) 2,8—12,5 cm farblos: bei 12,5 cm sehr schwach abgesetzt.	1,9 ccm auf 50 ccm H_2O	7,6 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird sehr schwach gelblich gefärbt.	Chloroform wird hellgelb gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—

Lfd. Nr.	Name des Objectes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1 : 10 ccm	B. Jaune brillant 1 : 1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttet ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtrirt ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
18.	Safran	Rein.	8,0	6,6	7,2	1) 0—2,2 cm dunkelorange; 2) 2,2—4,0 cm lichtorange; 3) 3,0—14,8 cm farblos; bei 14,8 leicht abgesetzt.	3,0 ccm auf 50 ccm H_2O.	8,4 ccm auf 50 ccm H_2O.	Der Aether wird kaum gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	—
19.	Safran	Safran mit nur Spuren von Saflor.	14,0	6,3	7,4	1) 0—1,5 cm dunkelorange; 2) 1,5—3,3 cm lichtorange; 3) 3,3—12,8 cm. farblos; bei 12,8 schwach gelb abgesetzt.	3,0 ccm auf 50 ccm H_2O	8,4 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird ziemlich stark gelb gefärbt.	Chloroform wird hellgelb gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.
20.	Safran	Stark gemengt mit Saflor, Santelholz und Ringelblume.	9,4	6,8	7,5	1) 0—0,8 cm rote Zone (Santelholz); 2) 0,5—12,2 cm hellcitronengelb; bei 12,5 cm scharf abgesetzt.	0,2 ccm auf 50 ccm H_2O	0,8 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird gelbbraun gefärbt.	Chloroform wird stark gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 wird die Substanz gebräunt es entstehen nur vereinzelt blaue Strömchen.
21.	Safran	Unter Paraffinöl sehr verschieden gefärbte Fragmente (ausgezogen?	10,5	6,3	7,1	1) 0—0,5 cm dunkelorange (0,5 Absatz); 2) 0,5—1,1 cm dunkelorange; 3) 1,1—2,3 cm diffusorange; 4) 1,3—12,4 cm farblos; bei 12,4 cm schwach abgesetzt;	1,52 ccm auf 50 ccm H_2O	6,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird kaum merklich gelb gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	—
22.	Safran	Safran mit ca. 10% Saflor.	14,6	4,7	5,7	1) 0—0.5 cm dunkelorange (schwacher Absatz); 2) 0,5—1,0 cm dunkelorange; 3) 1,0—2,7 cm lichtorange; 4) 2,7—13,4 cm farblos; bei 13,4 schwach abgesetzt;	1,52 ccm auf 50 ccm H_2O	6,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	Chloroform bleibt fast farblos, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—
23.	Safran	Im polarisirten Licht-Krystalle sichtbar, enthält Zucker und Gips.	13,5	8,7 (15% unlöslich in	10,0	1) 0—1,0 cm dunkelorange; 2) 1,0—2,5 cm lichtorange; 3) 2,5—7,5 cm lichtgelb; 4) 7,5—12,0 cm farblos; bei 12,0 merklich abgesetzt.	3,1 ccm anf 50 ccm H_2O	9,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird kaum merklich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.

Lfd. Nr.	Name des Objectes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1 : 10 ccm	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O B. Jaune brillant 1 : 1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtrirt ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
24.	Safran	Rein	12,8	7,9	8,7	1) 0—1.3 cm dunkelorange; 2) 1,3—2,5 cm diffusorange; 3) 2,5—10,6 cm farblos; bei 10,6 schwach abgesesetzt.	5,8 ccm auf 50 ccm H_2O	16,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird gelblich gefärbt.	Chloroform bleibt farblos, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.
25.	Safran	Safran stark mit Saflor vermischt.	12,3	4,6	5,6	1) 0—0,7 cm schmutzigorange; 2) 0,7—2,0 cm diffus schmutzigbräunlich: 3) 2,0—12,1 cm farblos; bei 12,1 scharf bräunlich abgesetzt.	1,3 ccm auf 50 ccm H_2O	12,6 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	Chloroform bleibt fast farblos, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—
26.	Safran	Rein.	13,4	5,2	6,1	1) 0—1,3 cm dunkelorange; 2) 1,3—2,5 cm diffusorange; 3) 2,5—10,2 cm farblos; bei 10,2 schwach abgesetzt.	4,6 ccm auf 50 ccm H_2O	15,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird kaum merklich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	—
27.	Safran	Rein.	12,0	6,8	7,3	1) 0—1,4 cm dunkelorange; 2) 1,4—2,5 cm diffusorange; 3) 2,5—10,4 cm farblos; bei 10,4 schwach abgesetzt.	4,6 ccm auf 50 ccm H_2O	15,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich blaue Strömchen.
28.	Safran	Safran mit Carthamus.	10,5	7,7	8,6	1) 0—1,4 cm lichtorange; 2) 1,4—2,8 cm diffuslichtorange; 3) 2,8—5,0 cm citronengelb; 4) 5,0—13,5 cm farblos; bei 13,5 cm leicht abgesetzt.	0,5 ccm auf 50 ccm H_2O	1,2 ccm auf 50 ccm H_2O	—	—	Filtrat ist farblos.	—
29.	Safran	Safran mit viel Sauselholz.	10,2	6,4	4,3	1) 0—1,0 cm lichtorange; bei 0,5 cm rötlich abgesetzt; 2) 1,0—2,0 cm diffuslichtorange; 3) 2,0—10,5 cm farblos; bei 10,5 cm gelblich abgesetzt.	4,6 ccm auf 50 ccm H_2O	15,5 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird rötlich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	—

Lfd. Nr.	Name des Objectes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1 ; 10 ccm	B. Jaune brillant 1 : 1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtrirt ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
30.	Safran	Rein, enthält ziemlicch viele helle Partikeln.	10,3	5,2	6,1	1) 0—2,3 cm dunkelorange; 2) 2.3—4,2 cm diffusorange; 3) 4,2—10,6 cm farblos; bei 10,6cm schwach abgesetzt.	3,5 ccm auf 50 ccm H_2O	10,2 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther bleibt farblos.	—	Filtrat ist farblos.	—
31.	Safran	Safran vermengt mit Saflor.	10,5	6,9	7,5	1) 0—2,3 cm dunkelorange; 2) 2,3—3,5 cm diffusorange; 3) 3,5—5,5 cm citronengelb; 4) 5,5—10,7 cm farblos; bei 10,7cm schwach abgesetzt.	7,8 ccm auf 50 ccm H_2O	12,0 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird unmerklich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	—
32.	Safran	Safran mit Saflor gemengt.	11,1	5,3	6.1	1) 0—2,3 cm dunkelorange; 2) 2,3—3,4 cm diffusorange; 3) 3,4—5,7 cm citronengelb; 4) 5,7—11,8 cm farblos; bei 11,8cm schwach abgesetzt.	9,2 ccm auf 50 ccm H_2O	13,3 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird unmerklich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	—
33.	Safran	Safran mit Calendula vermischt.	9,8	7,2	8,1	1) 0—1,5 cm dunkelorange; 2) 1,5—3,8 cm diffusorange; 3) 3,8—11,9 cm lichtcitronengelb; bei 11,9 cm stark braungelb abgesetzt.	3,7 ccm auf 50 ccm H_2O	11,0 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	—	Filtrat ist farblos.	—
34.	Safran	Safran, Saflor, Ringelblume und Campecheholz.	9,2	7,8	8,2	1) 0—2,5 cm stark orange; bei 0,5 cm schwacher Absatz: 2) 2,5—6,4 cm diffusorange; 3) 6,4—11,1 cm citronengelb; bei 11,1 cm scharf dunkelbraun abgesetzt.	12,5 ccm auf 50 ccm H_2O	13,3 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	Chloroform wird schwach gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blaue und branrote Strömchen.
35.	Safran	Safran, Saflor und Ringelblume.	10,2	6,9	7,5	1) 0—1,5 cm lichtorange; bei 0,5 cm schwacher Absatz; 2) 1,5—2,4 cm diffuslichtorange: 3) 2,4—6,3 cm citronengelb 4. 6,3—9,8 cm farblos; bei 9,8 cm lichtbraun abgesetzt.	1.8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,3 ccm auf 40 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gelblich gefärbt.	Chloroform wird schwach gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blaue Strömchen, ein Teil wird nur gebräunt.

Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1:10 ccm	B. Jaune brillant 1:1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
36	Safran	Safran und Saflor.	10,3	6,7	7,4	1) 0—3,5 cm lichtorange; 2) 3,5—5,5 cm diffuslichtorange; 3) 5,5—11,0 cm schwachgelb; bei 11,0 cm scharf lichtbraun abgesetzt.	2,3 ccm auf 50 ccm H_2O	4,1 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chloroform bleibt fast farblos; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 wird die Hauptmasse gebräunt, es entstehen nur wenig blaue Strömchen.
37	Safran	Safran, Saflor und Ringelblumen.	9,8	7,3	8,1	1) 0—3,4 cm dunkelorange; 2) 3,4—5,3 cm diffusorange; 3) 5,3—6,8 cm citronengelb; 4) 6,8—9,4 cm schwachgelblich: bei 9,4 cm scharf hellbraun abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird ziemlich stark gelb gefärbt	Chloroform wird schwach gefärbt, es entsteht kein Satz.	Filtrat bleibt farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen nur schwache blaue Strömchen, die Hauptmasse wird gebräunt.
38	Safran	Rein.	8,9	4,5	5,6	1) 0—3,6 cm dunkelorange; 2) 3,6—6,0 cm diffusdunkelorange: 3) 6,0—9,4 cm farblos; bei 9,4 cm sehr lichtbräunlich abgesetzt;	5,1 ccm auf 50 ccm H_2O	7,1 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt fast farblos	Chloroform bleibt fast farblos; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—
39	Safran	Rein	8,7	4,1	5,1	1) 0—2,0 cm dunkelorange; 2) 2,0—3,5 cm diffusdunkelorange; 3) 3,5—8,6 cm farblos; bei 8,6 cm sehr schwach lichtbraun abgesetzt.	9,0 ccm auf 50 ccm H_2O	12,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird ziemlich stark gelblich gefärbt	Chloroform bleibt fast farblos; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—
40	Safran	Rein.	8,9	4,1	5,2	1) 0—2,5 cm dunkelorange; 2) 2,5—4,3 cm diffusdunkelorange: 3) 4,3—8,5 cm farblos; bei 8,5 cm sehr schwach lichtbraun abgesetzt.	9,0 ccm auf 50 ccm H_2O	12,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt fast farblos	Chloroform bleibt fast farblos; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—
41	Safran	Safran und Saflor auch Ringelblumen	9,3	7,5	8,4	1) 0—3,0 cm lichtorange; bei 0,8 schwacher Absatz; 2) 3,0—4,3 diffuslichtorange; 3) 4,3—6,5 cm citronengelb; 4) 6,5—9,6 leichtgelblich; bei 9,6 scharf abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 wird die Hauptmasse gebräunt, es entstehen nur wenig blaue Strömchen.

Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1:10 ccm	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O B. Jaune brillant 1:1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
42	Safran	Safran und Saflor.	9,7	6,8	7,3	1) 0—2,0 cm dunkelorange; 2) 2,0—4,1 cm diffusdunkelorange: 3) 4,1—9,6 cm schwachgelblich; bei 9,6 cm kräftig braungelb abgesetzt.	5,1 ccm auf 50 ccm H_2O	7,1 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt fast farblos	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen braune und blaue Strömchen.
43	Safran	Safran und Saffor.	9,8	7,1	8,0	1) 0—2.5 cm dunkelorange; 2) 2,5—4,2 cm diffusdunkelorange: 3) 4,2—7,1 cm lichtgelblich; bei 7,1 cm scharf lichtbraun abgesetzt.	9,0 ccm auf 50 ccm H_2O	12,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt fast farblos	Chloroform wird leicht gefärbt: es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blaue Strömchen, die Hauptmasse wird gebräunt.
44	Safran	Safran, Saflor und Santelholz.	8,9	6,5	7,4	1) 0—0,5 cm rötlichorange; bei 0,5 Absatz; 2) 0,5—3,0 cm gelborange; 3) 3,0—4,9 cm diffusgelborange: 4) 4,9—8,5 cm lichtgelb; bei 8,5 cm scharf lichtbraun abgesetzt.	5,6 ccm auf 50 ccm H_2O	8,7 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird schwach rötlich gefärbt	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blaue und schwach rötliche Strömchen.
45	Safran	Safran, Santelholz und Saflor.	8,5	6,3	7,1	1) 0—0,5 cm rötlichorange, bei 0,5 cm Absatz; 2) 0,5—2,5 cm orange; 3) 2,5—4,5 cm diffusorange; 4) 4,5—9,5 cm schwachgelblich; bei 9,5 scharf gelbbraun abgesetzt;	5,6 ccm auf 50 ccm H_2O	8,7 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird schwach rötlich gefärbt	Chloroform wird nur in Spuren gefärbt: es entsteht kein Satz.	Filtrat ist faralos.	Mit H_2SO_4 entstehen rotviolette Strömchen.
46	Safran	Safran, Ringelblume und Saflor.	9,5	7,1	8,3	1) 0—2,2 cm dunkelorange; 2) 2,2—3,9 cm diffusdunkelorange; 3) 3,9—5,3 cm citronengelb; 4) 5,3—9,6 cm schwach gelblich; bei 9,6 scharf braungelb abgesetzt.	5,6 ccm auf 50 ccm H_2O	8,7 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chlorofnrm wird nur in Spuren gefärbt: es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blaue Strömchen, ein Teil wird nur gebräunt.
47	Safran	Rein.	9,3	5,4	6,3	1) 0—2,5 cm dunkelorange; 2) 2,5—4.8 cm diffusdunkelorange; 3) 4,8—10,0 cm farblos; bei 10,0 cm sehr schwach abgesetzt.	9,0 ccm auf 50 ccm H_2O	12,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chlorotorm wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz	Filtrat ist farblos.	–

Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1:10 ccm	B. Jaune brillant 1:1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
48	Safran	Rein.	9,1	5,4	6,3	1) 0—2,3 cm dunkelorange; 2) 2,3—3,9 cm diffusdunkelorange; 3) 3,9—8,7 cm farblos; bei 8,7 cm schwach abgesetzt.	9,0 ccm auf 50 ccm H_2O	12,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	—
49	Safran	Safran, Ringelblume und Santelholz.	9,8	5,7	6,8	1) 0—0,5 cm röthlichorange; bei 0,5 cm Absatz; 2) 0,5—2,1 cm orange; 3) 2,1—4,5 cm diffusorange; 4) 4,5—5,6 cm citronengelb; 5) 5,6—9,0 cm schwach gelblich; bei 9,0 cm scharf braun abgesetzt.	3,5 ccm auf 50 ccm H_2O	5,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chlorotorm wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen rötlich blaue Strömchen.
50	Safran	Safran und Santelholz.	10,1	4,7	5,8	1) 0—0,5 cm rothorange, bei 0,5 scharfer Absatz; 2) 0,5—3,0 cm orange; 3) 3,0—4,6 cm diffusorange; 4) 4,6—9,8 cm farblos; bei 9,8 cm sehr schwach abgesetzt.	9,6 ccm auf 50 ccm H_2O	13,3 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird stark rötlichgelb gefärbt	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blaue und rötlich-braune Strömchen.
51	Safran	Safran und Blüten der Ringelblume, Spuren von Saflor.	8,3	5,2	5,9	1) 0—1,0 cm orange; bei 0,5 cm röthlicher Absatz; 2) 1,0—2,5 cm diffusorange; 3) 2,5—12,4 cm farblos; bei 12,4 cm scharf braungelb abgesetzt.	1,2 ccm auf 50 ccm H_2O	2,1 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich nur blaue Strömchen.
52	Safran	Safran, Saflor und Lignum Santali.	9,1	5,7	6,1	1) 0—1,5 cm orange; bei 0,5 cm röthlicher Absatz; 2) 1,5—2,7 cm diffusorange; 3) 2,7—8,6 cm citronengelb; 4) 8,6—14,5 cm farblos; bei 14,5 cm scharf gelbbraun abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	4,6 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird rötlich gefärbt	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 bilden sich nur kirschrote Strömchen.
53	Safran	Unter Paraffinoel viele helle Partikeln, mit Feminell gemischter Safran.	7,9	4,0	4,8	1) 0—1,9 cm orange; 2) 1,9—2,3 cm diffusorange; 3) 2,3—12,8 cm farblos; bei 12,8 cm schwach geblich abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,9 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 nur blaue Strömchen.

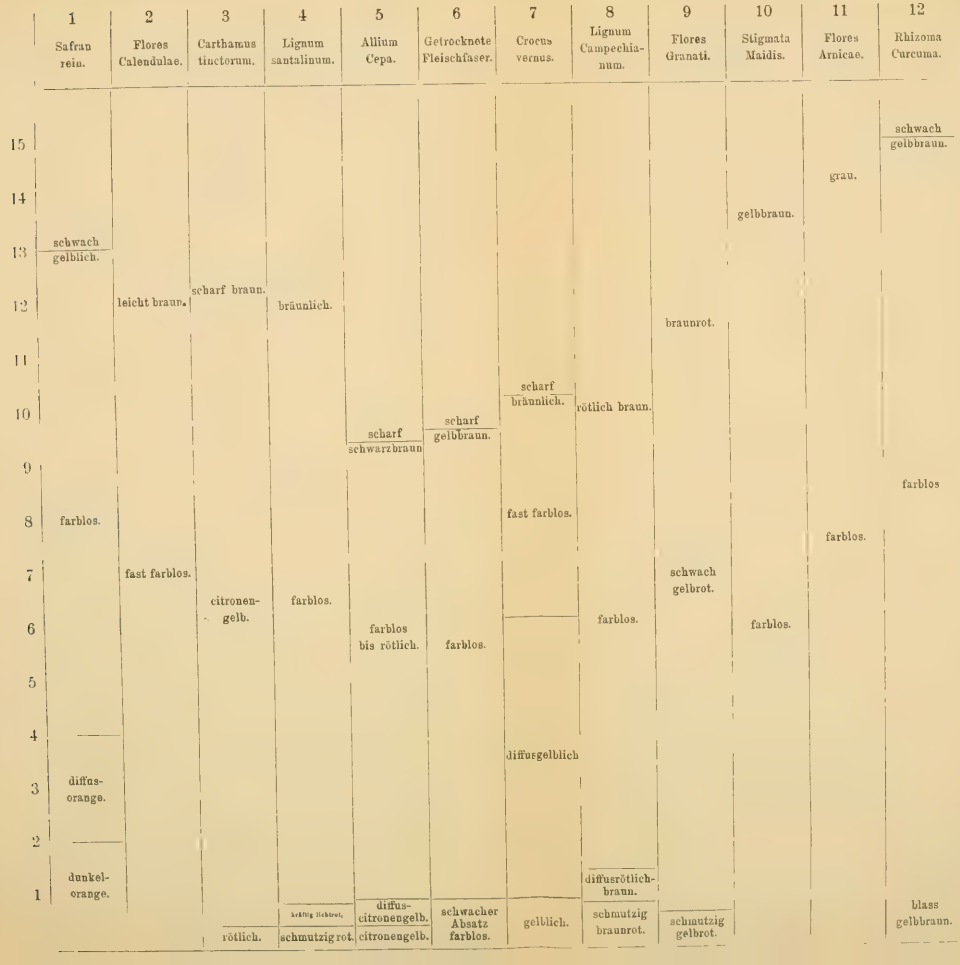
Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1:10 ccm	B. Jaune brillant 1:1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
54	Safran	Safran, Calendula und Spuren von Carthamus.	8.7	5,1	5,9	1) 0—2,0 cm orange; 2) 2,0—4,3 cm diffusorange; 3) 4,3—15,2 cm farblos; bei 15,2 cm scharf bräunlich gelb abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,9 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 blauviolette Strömchen.
55	Safran	Unter Paraffinoel viele helle Fragmente (Feminell).	9,5	3,3	4.7	1) 0—2,0 cm orange; 2) 2,0—3,4 cm diffusorange; 3) 3,4—13,4 cm farblos; 13,4 cm schwach gelblich abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,9 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther bleibt farblos	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 nur blaue Strömchen.
56	Safran	Safran, sehr viel Santelholz und Saflor.	10,2	5,0	6,1	1) 0—1,1 cm orange; 2) 1,1—2,3 cm diffusorange; 3) 2,3—7,0 cm citronengelb; 4) 7,0—12,4 cm farblos; bei 12,4 cm scharf bräunlich gelb abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,9 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird leicht rötlich gefärbt.	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 wird die Masse rötlich-violett.
57	Safran	Safran und Santelholz, sowie Saflor.	9,2	5,7	6,6	1) 0—1,0 cm orange; 2) 1,0—2,4 cm diffusorange; 3) 2,4—6,5 cm citronengelb; 4) 6,5—12,8 cm farblos; bei 12,8 cm scharf gelblichbraun abgesetzt.	1,8 ccm auf 50 ccm H_2O	3,9 ccm auf 50 ccm H_2O	der Äther wird leicht rötlich gefärbt	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 nur blaue Strömchen.
58	Safran	Safran, Carthamus, Campecheholz und viele andere vegetabilische und mineralische Beimengungen.	8,9	7,3	8,0	1) 0—4,7 cm orange; 2) 4,7—6,0 cm diffusorange; 3) 6,0—9,0 cm gelb; bei 9,0 cm sehr scharf braungelb abgesetzt.	5,1 ccm auf 50 ccm H_2O	7,2 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird leicht gefärbt.	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blaue, braungelbe und violette Strömchen.
59	Safran	Safran rein, im Paraffinoel untersucht viele helle und dunkle Partikeln. (Mischung von ausgezogenem und ächtem Safran.	12,68	11,33	12,21	1) 0—2,4 cm diffusorange; 2) 2,4—14,0 cm farblos; bei 14,0 cm 1 mm breit leichtgelb abgesetzt.	1,0 ccm auf 50 ccm H_2O	2,2 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird leicht gefärbt.	Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen nur blaue Strömchen.

Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Mikr.	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
60	Safran		Chloroform wird leicht gefärbt; es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen nur blaue Strömchen.
61	Safran		Chloroform wird schwach gefärbt; kein Bodensatz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen nur blaue Strömchen.
62	Safran	Safr	Chloroform wird kaum gefärbt; kein Bodensatz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blau-violette Strömchen.

Lfd. Nr.	Name des Objektes.	Mikroskopischer Befund.	Feuchtigkeit. %	Asche auf Gesamtgewicht. %	Asche auf Trockengewicht %	Kapillaranalytisches Verhalten.	Verbrauch an Titrirflüssigkeit in ccm auf 50 ccm H_2O A. Kali bichromicum 1:10 ccm	B. Jaune brillante 1:1000 ccm	Mit Äther ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit Chloroform ausgeschüttelt ergiebt sich:	Mit tierischer Kohle ausgeschüttelt und sofort filtriert ergiebt sich:	Mikrochemische Reaktion.
60	Safran	Rein	11,32	4,94	5,55	1) 0—1,8 cm dunkelorange; 2) 1,8—3,4 cm diffusorange: 3) 3,4—15,0 cm farblos: bei 15,0 cm 1 mm breiter leicht gelber Absatz.	12,4 ccm auf 50 ccm H_2O	10,3 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird leicht gefärbt.	Chloroform wird leicht gefärbt: es entsteht kein Satz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen nur blaue Strömchen.
61	Safran	Rein	11,73	5,493	6,223	1) 0—1,2 cm orange: 2) 1,2—3 cm diffusorange; 3) 3,0—13 cm farblos, gelblich abgesetzt.	5,1 ccm auf 50 ccm H_2O	5,7 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gefärbt.	Chloroform wird schwach gefärbt: kein Bodensatz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen nur blaue Strömchen.
62	Safran	Safran und Carthamus.	9,874	5,870	6,51	1) 0,0—1,5 cm orange: 2) 1,5—5,5 cm diffusorange; 3) 5,5—13,0 cm farblos, bräunlich abgesetzt.	5,4 ccm auf 50 ccm H_2O	6,0 ccm auf 50 ccm H_2O	Der Äther wird schwach gefärbt.	Chloroform wird kaum gefärbt; kein Bodensatz.	Filtrat ist farblos.	Mit H_2SO_4 entstehen blau-violette Strömchen.

Tabelle A.

Capillaranalytisches Verhalten der in Tabelle I. angegebenen Stoffe.

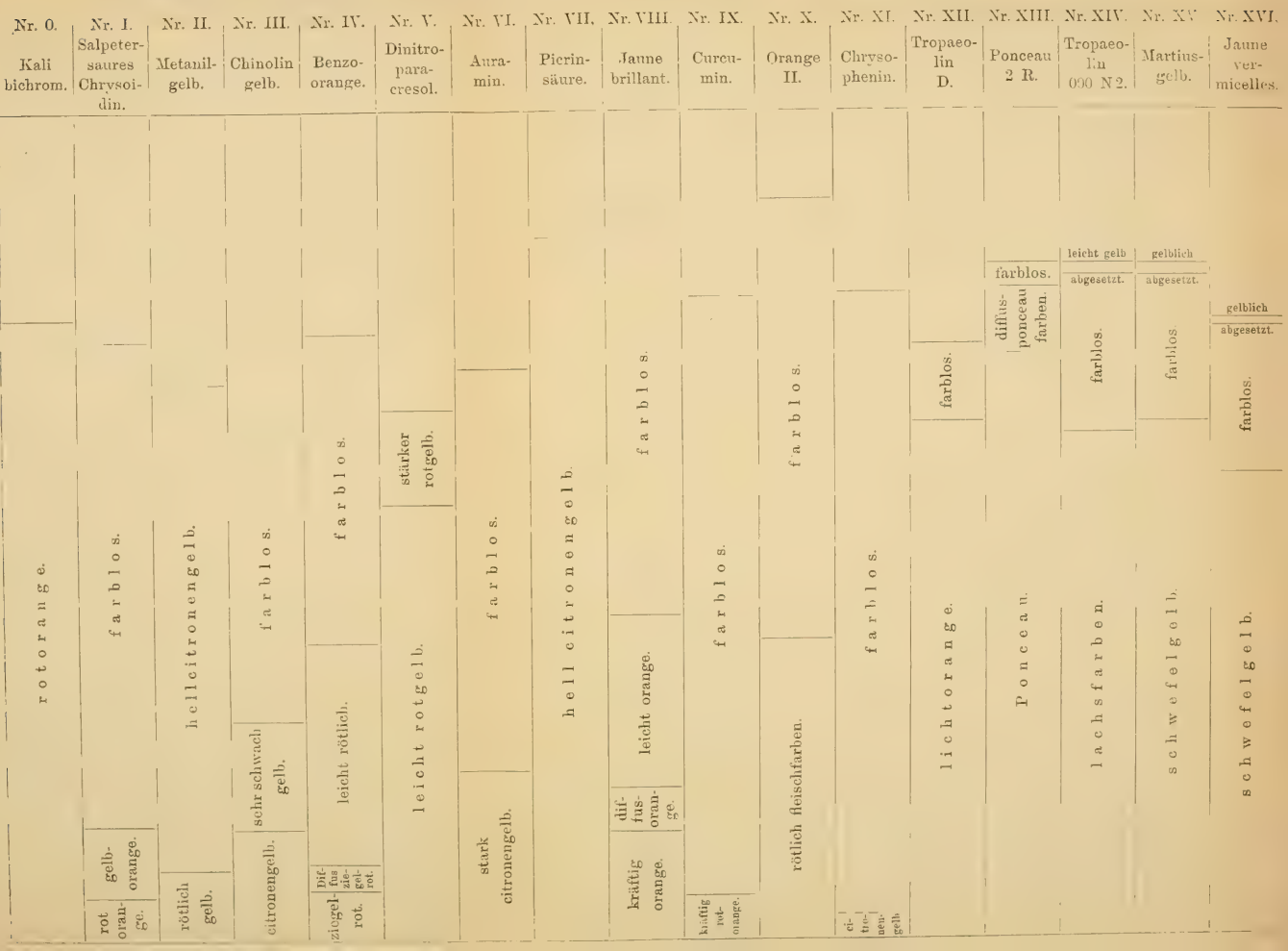


...ranalytischen Resultate.

	Nr. 0. Kali bichrom.	Nr. Salp... sau... Chry... di...	XI. ...ryso-...enin.	Nr. XII. Tropaeolin D.	Nr. XIII. Ponceau 2 R.	Nr. XIV. Tropaeolin 000 N 2.	Nr. XV. Martiusgelb.	Nr. XVI. Jaune vermicelles.
15								
14								
13					farblos.	leicht gelb abgesetzt.	gelblich abgesetzt.	
12	r o t o r a n g e.	f a r b l o s.	f a r b l o s.	farblos.	diffus-ponceau farben.	farblos.	farblos.	gelblich abgesetzt.
11								farblos.
10				l i c h t o r a n g e.	P o n c e a u.	l a c h s f a r b e n.	s c h w e f e l g e l b.	
9								
8								
7								
6								
5								s c h w e f e l g e l b.
4								
3								
2		gelb-						
1		rot oran...	tie... nen... gelb					

Tabelle B.

Graphische Darstellung der in Tabelle II. verzeichneten capillaranalytischen Resultate.


Nr. 0. Kali bichrom.
Nr. I. Salpetersaures Chrysoidin.
Nr. II. Metanilgelb.
Nr. III. Chinolin gelb.
Nr. IV. Benzoorange.
Nr. V. Dinitroparacresol.
Nr. VI. Auramin.
Nr. VII. Picrinsäure.
Nr. VIII. Jaune brillant.
Nr. IX. Curcumin.
Nr. X. Orange II.
Nr. XI. Chrysophenin.
Nr. XII. Tropaeolin D.
Nr. XIII. Ponceau 2 R.
Nr. XIV. Tropaeolin 000 N 2.
Nr. XV. Martiusgelb.
Nr. XVI. Jaune vermicelles.
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
rot orange.
farblos.
hellcitronengelb.
farblos.
leicht rotgelb.
hell citronengelb.
farblos.
farblos.
farblos

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [4]

Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco.

Säurefest, nonporöse u. solide sind die extra gewalzten Decken von

Linoleum auf Recepturtische

hellbraun mit griech. Borde, sowie [12]

Linoleum vor Recepturtische

mit bunten Dessins und griech. Borde.
Beide nach Maas angefertigt.
Alleinverkauf durch die

Engl. Linoleum Agentur

44 King William Str. London E C.
u. 38 Rosenbergstr. Stuttgart.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a. Harz. [2]

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in **Edenkoben.** [3]

Leb. **Reptilien. Samen** etc., **Insecten.**

Madagascar!

Phanerog. Cryptogamen. richtig bestimmt.

Frische **Orchideen**, auch **Riesenorch. Lissochil. gigant.** Liste fr. geg. 30 Pf. in deutschen Briefm. w. bei Bestellg. retour. Liste üb. Thiere dito. **Aloën** etc. etc. Anfrag. bitte m. Rückporto.

F. Sikora, Naturalist. Annamariva.

Madagascar via Marseille. [11]

Soeben erscheint:

9000 Abbildungen.

16 Bände geb. à 10 M. oder 256 Hefte à 50 Pf.

16000 Seiten Text.

Brockhaus' Konversations-Lexikon.

14. Auflage.

600 Tafeln. **300 Karten.**

120 Chromotafeln und 480 Tafeln in Schwarzdruck.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40
Berlin, C.
Fabrik und Lager
von
Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas**, wie alle Neuheiten. [7]

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 3/4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die
Abgabe starkwirkender Arzneimittel
mit erläuternden Anmerkungen
Preis 30 Pf.

Arzneimittel
welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich
(Pharmacopoea Germanica, editio III.) nicht enthalten sind.
Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge
aus dem
Arzneibuch für das Deutsche Reich,
von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch
von **Th. Pusch.**
Preis: je 50 Pfg.
(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen
zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe
Preis 15 Pfg.

Tabelle
enthaltend die
grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.
Preis 25 Pfg.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 231, Heft 6.

BERLIN.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 8. October 1892.

INHALT.

Seite

Carl Hartwich, Beitrag zur Kenntnis der Strophanthus- und einiger mit denselben verwandter Samen 401

F. W. Semmler, Über das ätherische Öl des Knoblauchs (Allium sativum) 434

—,— Über das ätherische Öl der Küchenzwiebel (Allium cepa) 443

Alfred Partheil, Über Cytisin und Ulexin 448
Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

Eingegangene Beiträge.

G. Vulpius und **E. Holdermann**, Über die Prüfung von Ferrum reductum.

E. Schmidt und **R. Gaze**, Über die Salze des Coffeïns.

(Geschlossen den 15. September 1892.)

Anzeigen.

Einband-Decken

zum

Archiv der Pharmacie

für 1891

ganz in der bisherigen Ausführung, Kaliko-Decken mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift, können gegen Einsendung von **70 Pf.** in Briefmarken franko bezogen werden von dem

Central-Bureau des Deutschen Apotheker-Vereins,

BERLIN SW. 12, Zimmerstr. 3/4.

Beitrag zur Kenntnis der Strophanthus- und einiger mit denselben verwandter Samen

von Carl Hartwich.

Die Gattung Strophanthus wurde 1802 von De Candolle (Annales du museum national d'historie naturelle. Paris 1802, pag. 408) aufgestellt und von ihm 3 Arten aus Afrika (hispidus, laurifolius, sarmentosus) und 1 aus Asien (dichotomus) beschrieben.

In den sechziger Jahren kamen verschiedene afrikanische Pfeilgifte nach Europa, die zunächst pharmakologisch untersucht wurden und zwar untersuchte Pélikan (Compt. rend. de l'Academie des Sc. Tome LX. 1865 pag. 1209) ein als Inée oder Onage bezeichnetes Gift vom Gaboon aus Westafrika, welches als von Strophanthus hispidus DC. stammend von dem Franzosen Hendelot erkannt wurde, der die Pflanze in Senegambien am Rio Nunez beobachtete. Ein zweites Pfeilgift, vom Sambesi, wurde ebenfalls 1865 von Fagge und Stevenson (Proceed. of the Royal Society. vol. XIV, 1865, pag. 274) untersucht. Schon 1862 und 1863 hatte Sharpey über diese Pfeilgifte Untersuchungen angestellt, aber seine Beobachtungen nicht veröffentlicht. Dasselbe Gift, wie das von Fagge und Stevenson untersuchte, diente dann zugleich mit einigen Kaspeln, aus deren Samen das Gift bereitet wurde, Fraser für seine ersten Versuche. Der Name Kombé oder Gombi für dieses Gift findet sich wohl zuerst bei Livingstone 1865, der das Gift bei den Manganjah am Sireh, einem Nebenfluss des Sambesi, fand. Den Namen Kombé soll es von einer Lokalität in der Nähe des Äquators haben. Ich finde daselbst in Ostafrika einen Kombisee. Die von Fraser benutzten Kapseln waren während der Expedition des Bischofs Mackenzie 1861 bis 1864 zwischen dem Sireh und dem Lake Shirwa gesammelt worden.

Fraser erkannte wohl zuerst die Identität des Inée- und Kombégiftes.

Die Kombépflanze beschrieb Oliver (Hooker, Icones plantarum 3 ser. vol. I, part. 4, 1871, pag. 79) zuerst als Strophanthus Kombé, erklärte aber später, dass er sie nur für eine in Ostafrika heimische Varietät des westafrikanischen Strophanthus hispidus halte.

Zu diesen beiden Sorten Pfeilgift kommt dann noch das ebenfalls in Ostafrika zwischen Sansibar und dem Somali-Gebiete gebrauchte, angeblich ebenfalls von einem Strophanthus gelieferte Wanikagift und wahrscheinlich das Kafferngift. Über die beiden letzteren Sorten ist genaueres nicht bekannt.

Die Arbeiten der genannten Forscher hatten übereinstimmend gezeigt, dass es sich um höchst energische Herzgifte handelte. Trotzdem erregten dieselben zunächst wenig Aufmerksamkeit. 1872 publizierten Polaillon und Carville (Archive de Physiologie 1872, tome IV, p. 523 und 681) ihre physiologischen Versuche und 1877 berichteten Hardy und

Gallois (Journ. de Ph. et Chim. tome XXV 1877, pag. 177) über das wirksame Prizip der Strophanthussamen, das Strophanthin.

Erst seit 1885 Fraser seine Untersuchungen wieder aufnahm, nahm das Interesse an der Droge einen gewaltigen Aufschwung und es stellte sich bald Bedarf an gröfseren Mengen ein. Dafs die Strophanthussamen zu dieser Zeit so rasch in Aufnahme kamen, hat seinen Grund darin, dafs die Pharmakologen gerade damals sehr auf der Suche waren nach einem Herzmittel, welches die mancherlei Nachteile des Digitalis nicht zeigte.

Um die Einführung gröfserer Mengen der Droge machte sich seit 1886 besonders das Haus Christy & Co. in London verdient, das bereits 1878 durch einen Missionar Samen erhalten hatte. Die erste gröfsere Sendung erhielt dasselbe von Inhambane aus Ostafrika (24° südl. Br.) Ebenfalls aus Ostafrika gelangten bald Samen durch Burroughs, Wellcome & Co. in den Handel. Neben diesen meist grünbraunen Kombésamen kamen bald andere von fast weifser Farbe vor und westafrikanische Hispidussamen, die kleiner und dunkelbraun waren.

1888 unterschied Blondel (Beckurts Jahresbericht 1888) folgende fünf Sorten: 1. Strophanthus vom Niger, dem hispidus der Sammlungen sehr nahe stehend oder mit ihm identisch. 2. Strophanthus Kombé. 3. Strophanthus glabrous vom Gaboon, braune kahle Samen; sie enthalten, wie spätere Untersuchungen zeigten, kein Strophanthin, sondern wahrscheinlich das schon vorher in einer Carissa gefundene Quabain. 4. Strophanthus lanuginosus von Sambesi, stark pelzigbehaarte, graugrüne Samen und 5. Strophanthus minor, der aber wahrscheinlich mit Nr. 1 identisch war. (Natürlich sind hierunter keine botanischen Arten, sondern nur Handelssorten zu verstehen.)

Daneben kamen noch eine Menge neuer Sorten vor, die meist schnell wieder verschwanden, so dafs, wie Gehe & Co. in Dresden mir 1889 mitteilten, sie noch bei keiner andern Droge einen solchen Wechsel der Sorten beobachtet hatten. Ein gleiches fand in der pharmaceutischen Praxis statt, wo fast jede neue Sendung von der vorhergehenden nach Farbe, Gröfse und Geschmack verschieden war.

In Edinburgh konnte man im botanischen Garten, wo man Kombésamen ausgesät hatte, konstatieren, dafs dieselben mindestens zwei verschiedene Arten lieferten. Daneben tauchten bereits extrahierte Samen, unreife und Verfälschungen, wie die Samen von Kicksia africana, auf.

Da es an zuverlässigen Methoden zur Beurteilung der Droge fehlte, zumal die Erforschung der wirksamen Bestandteile auf mancherlei Schwierigkeiten stiefs, auch wohl hier und da versucht wurde, die einmal angekommenen Samen unter allen Umständen an den Mann zu bringen, so konnte es nicht ausbleiben, dafs die Resultate bei der Anwendung mancherlei Enttäuschung bereiteten und dafs dem ursprünglichen Enthusiasmus bald eine ziemlich starke Ernüchterung folgte, die wohl

jetzt noch andauert. Damit ist aber auch das wissenschaftliche Interesse und die Lust, weiter an der Erforschung der Droge zu arbeiten, erkaltet; doch mit Unrecht, denn dafs es sich bei den Strophanthussamen um ein höchst wertvolles Arzneimittel handelt, haben die Versuche der ersten Zeit zur Genüge dargetan.

Zur pharmaceutischen Beurteilung der Samen dient jetzt (nach dem Arzneibuch für das deutsche Reich) die äufsere Beschaffenheit, der bittere Geschmack und einige chemische Reaktionen, die die Abwesenheit von Stärke, von Alkaloiden, und von Gerbsäure dartun sollen, die also, wie man sieht, zum guten Teil negativer Natur sind.

Es soll im nachfolgenden der Versuch gemacht werden, an der Hand einer gröfseren Anzahl von Sorten zu zeigen, dafs diese Proben nicht überall ausreichen, dafs sie teilweise nicht überall zutreffen und dafs sie nützlich durch andere zu ergänzen sind. Ferner hat die Untersuchung einer Anzahl neuer Sorten einige Details bezüglich des Baues der Strophanthussamen ergeben. Nächst der Beschreibung der neuen Sorten sind dann noch Bemerkungen über einige andere Samen, die den Strophanthussamen nahestehen, anzuschliefsen.

Das mir zu Gebote stehende Material bestand:

1) aus einer Anzahl zum pharmaceutischen Gebrauch in den Jahren 1887—92 in den Handel gekommener Hispidus- und Kombésorten, die von Christy & Co. in London, Gehe & Co. in Dresden und Brückner, Lampe & Co. in Berlin stammten.
2) Dreizehn Sorten von Kapseln und Samen, 1890 und 1892 von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen.
3) einigen Samen und einem Fragment des Pericarps von Strophanthus Emini Ascherson, gesammelt von Dr. Stuhlmann, dem Begleiter Emin Paschas, 1890 in der Landschaft Ugogo, etwa 6° südl. Br. in Ostafrika; die ich der Güte des Herrn Professor Dr. P. Ascherson in Berlin verdanke.
4) einigen Samen von Strophanthus Kombè Oliv. aus dem Berliner botanischen Museum, die ich wie auch die Samen 5 und 6 durch Herrn Kustos Hennings erhielt.
5) einigen Samen von Strophanthus Fischeri Ascherson und Schumann, aus Massailand, etwa 2° südl. Breite in Ostafrika.
6) einigen Samen von Strophanthus dichotomus DC. Dazu kommen:
7) von verschiedenen Seiten bezogene Proben der in den letzten

Jahren als Semen Indageer und Conesssi seed bekannt gewordenen Droge.

8) die Samen der Kicksia africana Benth.

9) Samen der Beaumontia grandiflora Wallich.

10) eine als „Westafrikanischer Strophanthus“ in den Handel gekommene, von Strophantus durchaus verschiedene Droge.

Es erscheint nun am geeignetsten, eine zusammenfassende Darstellung der Resultate zu Anfang zu geben, wobei sich allerdings nicht wird vermeiden lassen, hier und da auf schon bekanntes zurückzugreifen, die Beschreibung der einzelnen Sorten dann folgen zu lassen und schliefslich einige Mitteilungen über die Samen 7—10 anhangsweise zu geben.

Die Gestalt der einzelnen Kapsel von Strophanthus hispidus wird als eine besonders schlanke und nach beiden Seiten verschmälerte angegeben und von den in meinen Besitz gelangten Kapseln, die als hispidus bezeichnet sind, zeigen die weitaus meisten diese Gestalt (cfr. Fraser, Strophanthus hispidus 1890, Taf. 4, Fig. 3 und 4.) Die als Kombé bezeichneten Kapseln unterscheiden sich im allgemeinen von den erstgenannten dadurch, dafs sie sich nach unten gar nicht, oder doch sehr viel weniger verschmälern. Von den Kapseln Nr. 2 sind nun eine Anzahl den genannten so ähnlich oder doch durch Übergänge so mit ihnen verbunden, dafs sie sich nicht trennen lassen.

Sicher von den offizinellen verschieden und zu anderen Arten gehörig sind dagegen Kapseln von Togo, Niger, Deutsch-Ostafrika und von Str. Baol, die sich durch ihre aufsergewöhnlich kurze gedrungene Gestalt sehr deutlich charakterisieren. (Taf. I. 1, 2, 3, 4). Es läfst sich mikrochemisch in den Samen kein Strophanthin nachweisen. Ebenfalls deutlich von den offizinellen verschieden ist die Kapsel von der Insel Los, (Taf. I. 5) sie ist durch ihre Kleinheit und durch die fast zylindrische (nach den beiden Seiten nicht verschmälerte) Gestalt sehr ausgezeichnet. Über den eigentümlichen Bau der Samenschale, vgl. hinten. Die Samen enthalten eine Spur Strophanthin.

Das Pericarp besteht bekanntlich aus einer äufseren fleischigen und einer inneren „strohartigen“ Schicht, von denen die äufsere an der Handelswaare entfernt ist. Angaben über den Bau des Pericarps habe ich nur bei Fraser (Strophantus hispidus, its natural history,

chemistry and pharmacology. Edinburgh 1890) gefunden, der eine unreife Kapsel von Str. hispidus untersuchte. Nach seinen Angaben und Abbildungen enthält die äufsere Schicht „numerous vascular fibres arranged in isolated bundles“ und die innere besteht aus 2 Schichten stark verdickter, faserartiger Zellen, von denen die erste, äufserste der Längsrichtung der Kapsel parallel, die zweite damit gekreuzt läuft. Unter dem mir zu Gebote stehenden Material war die äufserste Schicht des Perikarps nur bei Str. mozambicensis noch vorhanden, indessen so verwittert, dafs sich nur Bündel stark verdickter, verholzter Fasern darin noch erkennen liefsen (Taf. I. 6.) Eine etwas bessere Untersuchung liefs ein Bruchstück des Pericarps von Str. Emini zu. Dasselbe zeigte sich dicht behaart, die Haare meist einzellig, selten mehrzellig. Das Parenchym des Pericarps war so zusammengefallen, dafs nur die spaltenförmigen Lumina der Zellen noch zu erkennen waren. Ganz besonders liefsen sich keine Milchsaftschläuche auffinden, die vorhanden sein müssen, da die frische Frucht wenigstens von Str. hispidus beim Anschneiden Milch ausfliefsen läfst.

Durch das Parenchym zerstreut waren zahlreiche Gefäfsbündel zu erkennen mit Spiralgefäfsen und vereinzelten Tracheiden. Das Phloëm war völlig zusammengefallen. Stets auf der Aufsen- zuweilen auch auf der Innenseite waren die Gefäfsbündel mit starken Belegen von Bastfasern versehen, die indessen weit weniger stark verdickt waren, wie bei Str. mozambicensis, was indessen seinen Grund darin haben kann, dafs die Frucht nicht völlig reif war (wenigstens sind die Fasern in der von Fraser untersuchten unreifen Hispidus-Frucht auch nur schwach verdickt.) (Taf. I. 8. 9.) Die innerste strohartige Schicht, das Endocarp, besteht nach Fraser aus Schichten abwechselnd längs- und querverlaufender Macrosclereïden, indessen war die Anordnung in den von mir untersuchten Fällen nicht so einfach, dafs nur zwei solcher Schichten vorhanden waren, vielmehr wechselten mehrere derselben ab (Tafel I. 7.)

Der Same ist, wie häufig beschrieben, von mehr oder weniger breit lanzettförmiger Gestalt, nach oben trägt er einen stielförmigen Fortsatz, der den schönen spreuwedelartigen Haarschopf trägt. (Dieser Haarschopf soll bei Kombésamen weifs und bei Hispidussamen braun sein, was ich nicht bestätigt gefunden habe). Die Samen machen aber nicht den ganzen Inhalt der Kapsel aus, vielmehr bemerkt man daneben in ansehnlicher Zahl einzelne oder bündel-

förmig zusammenhängende Haare, die etwa 2 cm lang sind. Diese Haare nun haben, worauf auch Fraser (l. c.) aufmerksam macht, ursprünglich einen aufwärts gerichteten Schopf am untern Ende des Samens gebildet. Auch Bentham und Hooker (Genera plantarum vol. II part 2, 1876, pg. 714) beschrieben die „semina" als „apice in arcistam longe plumosam producta, inferne coma decidua appendiculata (rarius ecomosa?)." Diese coma ist nun in Wahrheit decidua und wenn man die Samen einfach aus der Kapsel herauszieht, wird man kaum jemals die coma daran sitzen finden. Anders ist es, wenn man eine ganze Kapsel aufschlitzt und den Inhalt in seinem Zusammenhang betrachtet, man findet dann die Büschel der genannten Haare um die Basis des Samens gruppiert, (Taf. II. 1) die ursprünglich damit im Zusammenhange gesessen haben. Unter dem Mikroskop sieht man, dafs die Haare mit dem Ende, mit dem sie angewachsen waren, zu einem spitzen Winkel umgebogen sind (Taf. II. 2). Die Wand ist mäfsig stark verdickt und zeigt nahe dem Grunde oft einzelne Tüpfel, aufserdem zeigt das Haar eine feine Sculptur, die auf den ersten Blick wie eine feine Runzelung erscheint, aber wohl in einer zarten netzförmigen Verdickung, die gegen die Spitze allmählig abnimmt, ihren Grund hat. Mit Phloroglucin und Salzsäure färbt sich nur die untere Hälfte des Haares rot. Wahrscheinlich sind die Haare in der unreifen Frucht straff an den Samen gelegt, spreizen sich aber in der reifen trocknen Frucht in ähnlicher Weise, wie ich dies für die Haare des oberen Schopfes beschrieben habe (Arch. der Pharm. 1888), indem sie zugleich am Grunde abbrechen und helfen so, die Samen aus der geöffneten Kapsel herauszudrängen. Bei den behaarten Strophanthussamen läfst sich überall am Grunde deutlich eine kahle Stelle erkennen, an der die coma gesessen hat, die also dem Schopf von Kicksia (s. hinten) entspricht.

Die Gestalt des Samens ist eine breiter oder schmäler lanzettförmige bis linealische und nicht nur bei verschiedenen Sorten, sondern auch in ein und derselben Sorte sehr wechselnde. Man wird darüber bei der Beschreibung der einzelnen Sorten eine Anzahl Messungen mitgeteilt finden.

Man hat, wenn sich Samen so verschiedener Gestalt in derselben Handelsware fanden, wohl den Verdacht geäufsert, dafs keine einheitliche Sorte vorliege. Natürlich ist diese Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, doch möchte ich, wenn die Samen sonst

in der Farbe u. s. w. gut übereinstimmen, davor warnen, zu rigoros zu sein. Ich habe mich nämlich verschiedentlich überzeugt, dafs die Samen in ein und derselben Kapsel sehr wohl verschiedene Dimensionen zeigen können und zwar waren die Samen aus dem unteren Ende der Kapsel stets kürzer und gedrungener als solche aus der Mitte.

Die Samen zeigen beim Zerreiben einen nicht eben starken Geruch, den man wohl als schwach narkotisch bezeichnen kann, er erinnerte mich aber auch an den von jungen Erbsensamen. Den Geruch zeigen solche Samen, die Strophanthin enthalten, und solche die frei davon sind, in gleichem Mafse.

Die Farbe der Samen ist eine sehr wechselnde, aber in den einzelnen Sorten recht konstante, sie wechselt bei den vorliegenden Sorten von grünlichweifs (Samen vom Ober-Niger) durch zahlreiche Nuancen bis zu einem lebhaften braun (Hispidus). Von den offizinellen Sorten ist Kombé mehr grünlich und Hispidus mehr braun, ebenso ist die erstere stärker behaart wie Hispidus.

Sonst ist die Behaarung im allgemeinen als eine starke, ja pelzige zu bezeichnen; die Haare stehen oft deutlich in Längsreihen. Die beiden kahlen Samen, die ich untersuchen konnte, enthalten kein Strophanthin. Bei Beurteilung der Behaarung ist natürlich zu berücksichtigen, dafs dieselbe oft abgerieben sein kann.

Auf dem Querschnitt durch den Samen unterscheidet man die braune Samenschale, das Endosperm und den Embryo.

Die Samenschale ist bekanntlich charakterisiert durch eine ringartige Verdickung der Epidermiszellen, die häufig beschrieben und abgebildet ist. Es mufs nun ganz besonders hervorgehoben werden, dafs diese ringförmige Verdickung bei allen untersuchten Strophanthussamen, auch den kahlen, vorhanden ist, während alle übrigen Merkmale, wie sich ergeben wird, weit weniger konstant sind, und dafs sie ebenso bei keiner anderen Apocyneengattung, die etwa zur Verwechslung und Verfälschung in Betracht kommen könnte, sich findet. Sie ist daher für Strophanthus besonders charakteristisch. Wie ebenfalls bekannt, sind die Epidermiszellen meist zu einzelligen Haaren ausgewachsen, die, dicht über der Ursprungsstelle umgebogen, sich gegen die Spitze des Samens richten. Die Haare sind auf ihrer gegen den Samen gerichteten Seite stärker verdickt und diese Stelle ist verholzt, ebenso wie die soeben er-

wähnte ringförmige Verdickung der Zellen, über welche letztere übrigens eine unverholzte Membran fortläuft.

Am unteren Ende, wo also die oben erwähnte Coma aufsitzt, ist der Same schwach geflügelt, wie man auch sonst an zarten Längsschnitten und ganz besonders deutlich bei den kahlen Samen sehen kann. (Taf. II. 6.)

Nach Flückiger (Pharmakognosie 1891) und nach dem deutschen Arzneibuch ist die Samenschale von feinen Spiralgefäfsen durchzogen (wie die Mandel?). Ich habe nie andere Gefäfse gefunden, wie die verhältnismäfsig starke Raphe, die nahe der Stelle, wo der Same sich zu dem langen Fortsatz verschmälert, in den Samen eintritt und auf der flacheren Seite desselben bis etwas über die Mitte verläuft, sie ist am unteren Ende meist etwas breiter als am oberen. Man kann sowohl oben wie unten durch den Samen Querschnitte gewinnen, die die Raphe nicht zeigen. (Taf. II. 6.)

Bei zwei kahlen Sorten (Lagos und Zambesi) habe ich auf der Innenwand der Epidermiszellen balkenförmige Verdickungen aufgefunden (Taf. II. 7), wie sie für Strophanthus bisher nicht angegeben sind, auch bei den behaarten Sorten nicht vorkommen, dagegen für die nahe verwandte Kicksia charakteristisch sind. (Taf. III. 2.)

Innerhalb der Epidermis besteht die Testa aus collabierten Zellen, von denen sich zwei Schichten, eine dickere braungefärbte und eine dünnere farblose (Holferts Nährschicht) unterscheiden lassen. In der dickeren, braungefärbten finden sich selten Oxalatdrusen. Nur bei der Sorte von der Insel Los, die sich auch durch Gestalt und Kleinheit der Kapsel auszeichnet, führt die braungefärbte Schicht sehr reichlich Einzelkrystalle von oxalsaurem Kalk, wie sie auch bei Holarrhena und Beaumontia normal vorkommen. (Taf. II. 9.) Alle untersuchten Samen (Strophanthus, Kicksia, Holarrhena, Beaumontia und der als Strophanthus von Westafrika bezeichnete Same) zeigen eine gewisse Übereinstimmung in der Ausbildung der Samenschale, insofern dieselbe aus zwei Schichten zusammengepreſster Zellen besteht, die von der Epidermis überlagert werden, welche aber bei den einzelnen Gattungen in sehr verschiedener Weise ausgebildet ist.

Das Endosperm wird gewöhnlich als hautartig dünn bezeichnet, doch findet es sich zuweilen und gerade bei den offizinellen

Sorten in einer recht kräftigen Ausbildung, so dafs es ebenso dick wie der Embryo ist. Die Zellen des Endosperms lassen als Inhalt bei allen Sorten Aleuronkörner und fettes Öl und bei einer Anzahl von Sorten aufserdem Stärke, Strophanthin und kleine Oxalatkrystalle erkennen. Die Aleuronkörner, die 5—8 μ grofs sind, haben meist gar keine Einschlüsse, indessen zeigen sich nach der Behandlung mit verdünnter Natronlauge einzelne Globoide. Die erwähnten kleinen Oxalatkrystalle sind nadelförmig, bei einer Sorte von Mozambique (pag. 417) waren sie so häufig, dafs das Endosperm unter dem Polarisationsmikroskop wie mit leuchtenden Punkten übersät erschien. Wo sie spärlicher vorkommen, sind sie mehr auf die Innenseite des Endosperms, gegen den Embryo hin, beschränkt. Es liegt nun nahe, anzunehmen, dafs die Krystalle in den Aleuronkörnern liegen, doch mufs ich gestehen, dafs ich in keinem Falle mich davon zweifellos überzeugen konnte, dagegen verschiedentlich die Krystalle deutlich im Plasma neben den Aleuronkörnern erblickte. Ferner findet sich nun in der gröfsten Anzahl der von mir untersuchten Sorten Stärke. Fast seit den ersten Untersuchungen stehen sich die Angaben, ob dieselben Stärke führen oder nicht, genau gegenüber. Um nur Einiges anzuführen, fand T. F. Hanausek (Pharmaceutische Post 1887) kein Amylum, wie er ausdrücklich hervorhebt, wogegen J. Nevinny (Zeitschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 1887) im Endosperm (nicht Perisperm, wie dort gesagt wird) spärliche, sehr kleine Amylumkörnchen auffand. In einer früheren Arbeit (Arch. d. Pharm. 1888) konnte ich ebenfalls von dem Auffinden von Stärkekörnchen im Endosperm bei Hispidussamen berichten. Dagegen betont die betr. Publikation der Pharmakopoe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins das Fehlen des Amylum und ebenso das Arzneibuch für das Deutsche Reich. Flückiger erwähnt wieder das Vorkommen von Amylum sowohl im Endosperm wie in den Kotyledonen (Pharmakognosie 1891). Es liegt nun natürlich nahe, die Sache so zu erklären, dafs ja reif stärkefreie Samen in unreifem Zustande ganz allgemein Stärke enthalten und dafs daher die Strophanthussamen, in denen sich Stärke findet, unreif sind. Die Stärke wäre danach transitorische. Ich habe geglaubt, auf das Vorkommen von Stärke besonders achten zu sollen und habe gefunden, dafs sie im Endosperm sehr häufig vorkommt (s. hinten). Dafs sie verhältnismäfsig so häufig nicht ge-

funden worden ist, mag seinen Grund darin haben, dafs die sehr reichlich Öl enthaltenden Schnitte dem Eindringen wässeriger Jodreagentien Widerstand entgegensetzen. In entfetteten Schnitten wird man das Amylum oft noch auffinden können, wo es vorher zu fehlen schien. Es ist dies ähnlich wie bei den Kakaobohnen, wo der Nachweis des Amylum in nicht entfetteten Schnitten auch nicht immer gelingt. Beseitigt man an solchen entfetteten Schnitten auch noch die Aleuronkörner, so findet man die Amylumkörner meist in einer Gruppe im Zentrum der Zelle zusammenliegen. Am häufigsten findet man die Stärkekörner an den Kanten des Samens. Eine besondere Struktur (Schichtenbildung) war in keinem Falle zu bemerken und ebenso stimmte auch meist die Gröfse (etwa 2—3 μ) gut mit dem Charakter als transitorische Stärke, doch zeigte eine Hispidussorte insofern eine recht erhebliche Ausnahme, als die Körner 5—10 μ grofs waren. (Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie pag. 76, nennt als häufige Mafse 2,5—5,5 μ.) In den wenigen Fällen, wo im Embryo sich ebenfalls Stärke fand, war dieselbe sehr kleinkörnig und sicher transitorisch. (Tafel II. 5.)

Da das deutsche Arzneibuch die Abwesenheit von Stärke fordert, so hat die Frage ein besonderes pharmazeutisches Interesse. Wahrscheinlich ist das Arzneibuch davon ausgegangen, dafs stärkehaltige Samen unreif und daher bezüglich ihrer Zuverlässigkeit hinsichtlich der Wirkung unsicher sind. Wie aus dem Nachfolgenden hervorgehen wird, ist das nicht richtig, vielmehr habe ich eine ganze Anzahl stärkehaltiger Samen gefunden, in denen sich deutlich Strophanthin nachweisen liefs. Es ist daher zu empfehlen, diese Forderung fallen zu lassen und Samen, die sonst zu keinen Ausstellungen Veranlassung geben, ruhig zu verwenden, auch wenn sie etwas Stärke enthalten.

Der Embryo ist mit dem Würzelchen gegen die Spitze des Samens gerichtet und mit zwei flach auf einanderliegenden Kotyledonen, die ihre Ränder den Kanten, ihre Rückenflächen der Bauch- oder Rückenseite des Samens zuwenden (Cotyledones incumbentes), versehen. Diese Anordnung der Kotyledonen dient mit zur Unterscheidung der Strophanthussamen, z. B. von dem Kicksiasamen, deren Kotyledonen in anderer Weise (gerollt oder gefaltet) angeordnet sind (s. hinten). Es war mir nun sehr interessant, aufzufinden, dafs von der eben genannten regelmäfsigen Anordnung ziemlich häufig

Ausnahmen vorkommen. Es finden sich nämlich Samen, die die Kotyledonen von beiden Seiten um einander geschlagen zeigen, in ähnlicher Weise wie bei Kicksia, doch sind es meist nur die Ränder, welche diese Anordnung zeigen. Solche Samen finden sich besonders im Grunde der Kapseln, wo dieselben dichter gedrängt sitzen und wo die Kotyledonen offenbar wegen Mangel an Raum während der Entwickelung zu diesen Krümmungen gezwungen werden (Tafel I, 10). Solche Samen sind meist schon äusserlich an ihrer gröfseren Dicke zu erkennen. Bei zwei Sorten (Kombé und in der Kapsel von Deutsch-Ostafrika) fand ich auch trikotyle Samen und in einem solchen Fall zeigten die drei Kotyledonen die soeben besprochenen Krümmungen sehr auffallend. (Tafel I, 11. 12.)

Die Kotyledonen enthalten neben Fett Aleuronkörner, die ich bis 7.6 μ grofs gefunden habe und die sehr zahlreiche kleine Globoide enthalten (vergl. auch Lüdtke, Ber. der pharmac. Ges. 1891, pag. 58). Die Aleuronkörner von Strophanthus gehören dem Leguminosentypus an und zwar ordnen sie sich demselben auch bezüglich der Verschiedenheit der Aleuronkörner im Endosperm und im Embryo sehr genau unter. (Lüdtke, Beitr. z. Kenntn. d. Aleuronkörner, 1889 pag. 27). In einer ganzen Anzahl von Sorten finden sich im Embryo ansehnliche Drusen von oxalsaurem Kalk, über die Genaueres nach Besprechung der Strophanthinreaktionen mitgeteilt werden wird. In der Umgebung der Gefäfsbündelanlagen finden sich ziemlich zahlreich zarte Milchsaftschläuche, besonders auf der konvexen Seite der Stränge. Der Inhalt ist ein feinkörniger (Tafel II, 3. 4). Die Zellwände im Embryo sind dünn gegenüber denen im Endosperm, die noch dazu im Wasser nicht unbedeutend aufquellen.

Zur wahren Wertbestimmung der Strophanthussamen wird man den Nachweis von Strophanthin und zwar in nicht zu geringer Menge für am meisten geeignet halten, obschon das deutsche Arzneibuch eine dahin gehende Forderung nicht stellt, denn wie aus der nachfolgenden Übersicht der von mir untersuchten Sorten hervorgehen wird, giebt es deren, die den gesetzlichen Anforderungen sehr wohl entsprechen und doch kein Strophanthin, wenigstens mikrochemisch nicht nachweisbar, enthalten. Wo die mir zu Gebote stehende Menge des Samens es irgend zuliefs, habe ich 1) Querschnitte des Samens mikrochemisch untersucht, 2) eine nach Vorschrift des deutschen Arzneibuchs mit der Modifikation hergestellte Tinktur,

dafs ich das fette Öl aus dem Samen nicht auspreſste, sondern mit Äther auszog, ebenfalls untersucht und endlich 3) in zahlreichen Fällen die Tinktur verdampft und das zurückgebliebene dicke Extrakt untersucht.

Das Strophanthin giebt eine Anzahl recht charakteristischer Reaktionen, von denen mir für die mikroskopischen Untersuchungen die mit konzentrierter Schwefelsäure die besten Resultate ergeben hat. (Ich will bemerken, dafs die sonst vortreffliche Reaktion, die Helbing (Ph. Journ. and Trans. 1887, pag. 924) angegeben hat, wonach man den Schnitt erst mit einer Spur Eisenchloridlösung zu befeuchten haben würde und dann einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zufügt, durch den im Reaktionstropfen entstehenden Niederschlag eine genaue Beurteilung der Verteilung des Strophanthins im Samen nicht zuläfst). Dagegen habe ich für die Untersuchung der Tinktur und des Extrakts diese Reaktion mit Vorliebe benutzt. Ich mufs aber bemerken, dafs in den Fällen, wo ich im Samen Strophanthin mikrochemisch nicht mehr nachzuweisen vermochte, mir auch die Prüfung der Tinktur und des Extrakts keine weiteren Resultate gab, so dafs man durch die mikrochemische Untersuchung schon alle erlangbaren Aufschlüsse bekommt.

Fraser beschreibt den Verlauf der Reaktion mit Schwefelsäure folgendermafsen: Eine Spur Strophanthin mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt, nimmt fast sofort eine grüne Farbe an, die in 5 Minuten grünlich gelb, dann vom Zentrum aus braun wird, während sich an den Seiten die grüne Farbe noch hält, in zwanzig Minuten ist das Ganze bräunlich-grün, einige Minuten später grau mit grünlichem Ton, nach 1 oder 2 Stunden schmutzig braun.

Den Verlauf der mikrochemischen Reaktion mit Schwefelsäure beschreibt Hanausek folgendermafsen: Das Eiweifs wird zuerst span-, dann smaragdgrün, der Embryo wird anfänglich gelb, dann grünlich, broncefarbig, in weiterer Folge kupferfarbig und schliefslich (in 1 bis 2 Minuten) fast almandinrot, stellenweise selbst blutrot. Er folgert daraus, dafs das Eiweifs fettes Öl, der Embryo dies und Strophanthin enthalte. Man kann sich nun unschwer überzeugen, dafs dem nicht so ist. Denn im Präparat ausgetretene Öltropfen werden in der Schwefelsäure nicht grün, sondern meist rot oder gelb bis braun. Ebenso wurde ein Tropfen Öl mit zwei Tropfen Schwefel-

säure braun. Nach meinen Beobachtungen verläuft die Reaktion bei guten Sorten folgendermafsen: Das Endosperm wird fast sofort schön grün, nachdem es vorher oft einen Moment blau gewesen ist, die Kotyledonen werden ebenfalls grün, aber meist weniger intensiv, wie das Endosperm. Allmälich geht dann die Farbe durch bläulich in rot über und nach längerer oder kürzerer Zeit ($^1/_4$—1 Stunde) ist die Farbe durchgrau (oft mit grünlichem oder bläulichem Stich) allmälich verblafst. Bei anderen weniger gehaltreichen Sorten zeigt sich die grüne Farbe nur im Endosperm, und der Embryo wird durch gelb direkt rot, oder es werden noch die Epidermis und die zunächst darunter gelegenen Zellschichten und die Umgebung der Gefäfsbündelanlagen grün (z. B. bei der Sorte von Sierra Leone). Wo die Grünfärbung um die Gefäfsbündelanlagen eine recht spärliche ist, kann man sich unschwer überzeugen, dafs es die Milchsaftschläuche sind, welche sie zeigen. Nur in einem Falle zeigte eine Hispidussorte die Reaktion in einigen Samen im Embryo stärker, wie im Endosperm. Läfst sich in all diesen Sorten Strophanthin, wenn auch oft nur in geringer Menge nachweisen, so tritt bei anderen Sorten auch im Endosperm keine grüne Färbung auf, sondern beides wird rot und endlich zeigt sich bei einigen Sorten auch die rote Farbe nicht, sondern beides wird gelb bis braun, was sich einfach durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf das Öl, Aleuron u. s. w. erklärt.

Es ist eine Beziehung zwischen dem bittern Geschmack und dem Gehalt an Strophanthin behauptet worden, dieselbe besteht aber nur insofern, als viel Strophanthin enthaltende Samen besonders stark bitter schmecken, wogegen Strophanthinfreie Samen auch noch recht intensiv bitter schmecken mit wenigen Ausnahmen, wo die Bitterkeit nur eine geringe ist.

Um mich noch genauer zu vergewissern, ob bei der Grünfärbung dem Öl irgend eine Rolle zufällt, wie es Hanausek annimmt, habe ich Schnitte in Benzol und Äther entfettet und dann untersucht. Nicht entfettete Schnitte von einer Sorte von Mozambique reagierten folgendermafsen: das Endosperm wird mit Schwefelsäure sofort grün, im Embryo die Epidermis und die äufsersten Zellreihen ebenfalls, aber etwas später, ferner die Umgebung der Gefäfsbündelanlagen (s. oben). Allmählich tritt dann Verfärbung durch blau in rot ein. In absolutem Alkohol oder in Äther entfettete Schnitte verhalten sich

ebenso, ein deutlicher Beweis, dafs bei der Färbung das Öl unbeteiligt ist. Bleiben die Schnitte mehrere Tage im Alkohol, so ist die Reaktion noch sehr deutlich, aber doch etwas schwächer, da Strophanthin in Alkohol nicht absolut unlöslich ist. Schnitte, die einen Tag in Alkohol und danach einen Tag in Wasser gelegen haben, zeigen keine Spur der Reaktion mehr.

Ein auffallender Zusammenhang besteht zwischen dem Vorkommen von Strophanthin und dem Vorkommen von Oxalatdrusen in den Kotyledonen, insofern sich beide in der Regel gegenseitig ausschliefsen. Durchgängig fehlt Oxalat, wenn sich Strophanthin nachweisen läfst, doch mit einer Ausnahme, nämlich die Samen aus der Kapsel von der Insel Los enthalten Oxalat und trotzdem eine Spur von Strophanthin. Diese Sorte hat aber durch die auffallende Kleinheit und Form der Kapsel, sowie durch das Vorkommen reichlicher Einzelkrystalle von Oxalat auch sonst viel Auffallendes. Bei Strophanthus Fischeri und den kahlen Lagos-Samen lassen sich weder Strophanthin noch Oxalatdrusen nachweisen. Bei allen übrigen Sorten trifft es zu, dafs, wo Strophanthin fehlt, Oxalatdrusen im Embryo reichlich zu finden sind.

Da es, wie oben bereits angedeutet und wie aus dem Folgenden noch genauer hervorgehen dürfte, zahlreiche Strophanthussamen giebt, die die Anforderungen des deutschen Arzneibuches erfüllen und doch kein Strophanthin nachweisen lassen und da es an leicht auszuführenden und zuverlässigen Reaktionen auf Strophanthin nicht fehlt, so hat der Apotheker sich von der guten Beschaffenheit seiner Samen durch den Nachweis des Strophanthins zu überzeugen, indem ein feiner Querschnitt durch den Samen auf dem Objektträger mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bedeckt wird. Es mufs dabei mindestens das Endosperm eine intensiv grüne Farbe annehmen. Diese Reaktion läfst sich schon sehr gut mit der Lupe beobachten. Bei der Tinktur und dem Extrakt aus derselben wurden drei Tropfen resp. ein Stückchen von doppelter Stecknadelknopfgröfse mit einem halben Tropfen Eisenchloridlösung versetzt und 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Es entsteht ein brauner Niederschlag, der nach einer Stunde deutlich grün ist und diese grüne Farbe mufs etwa drei Stunden bleiben.

Im nachfolgenden gebe ich nun die Beschreibung der untersuchten Sorten (pag. 403).

1. Die offizinellen Sorten: Als solche gelten die Hispidus- und Kombésamen, die man, wie bekannt und wie auch oben erwähnt, früher von zwei Arten, Strophanthus hispidus und Strophanthus Kombé, ableitete, die aber jetzt für Varietäten einer Art gelten, nämlich Str. hispidus. Als Handelssorten sind beide sehr genau zu unterscheiden.

Die westafrikanischen Hispidussamen sind von ausgesprochen brauner Farbe mit verhältnismäfsig nicht starker Behaarung, durchschnittlich schmaler wie die Kombésamen. Ich habe die Länge 11—15 mm und die Breite 3,0—3,5 mm gefunden. (Man erkennt diese Verhältnisse am deutlichsten, wenn man aus der Länge und Breite den Index $\left(\frac{100 \text{ Breite}}{\text{Länge}}\right)$ berechnet, Index für Hispidussamen 20—31,8). Das Endosperm wird mit Schwefelsäure sofort grün und zwar sehr intensiv, der Embryo zeigt die Farbe etwas weniger intensiv. Die grüne Farbe geht allmählich in rot über, bis nach mehreren Stunden alles verblafst. Stärke findet sich nur ausnahmsweise. Die Kapseln sind stets durch besonders schlanke, nach beiden Seiten stark verschmälerte und gebogene Gestalt ausgezeichnet.

Die Kombésamen sind von grüngrauer Farbe, nach längerer Zeit geht die Farbe mehr ins Bräunliche über, indessen bleibt der grüne Ton immer vorherrschend, sodafs eine Verwechselung mit den Hispidussamen auch schon bezüglich der Farbe ausgeschlossen ist. Die Behaarung ist stark, fast pelzig. Sie sind durchschnittlich breiter wie die Hispidussamen. Länge 9—15 mm (ausnahmsweise bis 22 mm) Breite 3—5 mm (Index bis 50). Es kommen neben Sorten, die die Strophanthinreaktion ebenso stark wie Hispidus geben, solche vor, die Grünfärbung nur im Endosperm zeigen und eine Sorte, die sich durch eine mehr gelbliche Farbe auszeichnete, nahm nur auf einen Moment eine grünliche Farbe im Endosperm und Embryo an, die dann durch gelb nach 10 Minuten in rot überging. Stärke findet sich im Endosperm häufig, hin und wieder auch in den Kotyledonen und zwar zeigten gerade diese Sorten, die doch anscheinend nicht ganz reif waren, eine kräftige Strophanthinreaktion. — Im allgemeinen möchte ich die Kombésorte für eine weniger zuverlässige, wie die Hispidussorte halten. Die Kapseln von Kombé zeigen eine weniger schlanke Gestalt und sind wenigstens in den mir vorliegenden Stücken, die zu verschiedenen Zeiten bezogen sind, nicht gebogen.

Ich habe im obigen auf die Gröfse des Haarschopfes keine Rücksicht genommen, es ist ja bekannt, dafs dieselbe in derselben Kapsel ziemlich wechselnd ist. Dagegen sind einige Angaben erforderlich über die Gröfse der Samen in derselben Kapsel, da das für die Beurteilung der Droge, wie oben (pag. 407) schon angedeutet, nicht ohne Wert ist. Man findet nämlich, dafs die Samen aus dem Grunde der Kapsel stets kürzer und breiter sind, als aus der Mitte, die mehr schlanke Samen hat. So hatten die Samen einer Kombékapsel aus der Mitte den Index 25,6, aus dem Grunde 32,1, aus einer anderen Kombékapsel aus der Mitte den Index 19—27,7, aus dem Grunde 30—41,7.

Samen von Strophantus Kombé aus dem Berliner botanischen Museum stimmen in Gröfse und Behaarung mit der Handelsware gut überein, doch ist die Farbe vorherrschend braun und weniger grünlich. Der Geschmack ist bitter. Das Endosperm nimmt mit Schwefelsäure eine mehr blaue wie grüne Farbe an, der Embryo wird rotviolett, beide werden bald rot. Oxalatdrusen fehlen, ebenso Amylum. Es ist auffallend, dafs diese Samen, wenn überhaupt, anscheinend sehr wenig Strophanthin enthalten.

2. Ich lasse dann einige neue Sorten folgen, die ich 1890 durch Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen habe und die den offizinellen so ähnlich sind, dafs ich sie nicht davon unterscheiden kann und mit den offizinellen für identisch halten würde, wenn nicht die Heimat eine so sehr verschiedene wäre.

a) Sierra Leone. Diese westafrikanische Sorte ist im Durchschnitt ein wenig länger und schmaler wie die ostafrikanische Kombésorte, aber sonst in Farbe, Behaarung u. s. w. von manchen derselben nicht zu unterscheiden. Die Samen sind 11—19 mm lang, 3—6 mm breit (Index 23,5—37,5). Farbe hell grünlich grau, manche Samen mehr bräunlich. Behaarung ziemlich stark, die Haare in Reihen angeordnet. Der charakteristische Strophanthusgeruch, der mir am meisten dem junger Schoten ähnlich schien und der beim Zerreiben der Samen besonders deutlich hervortritt, ist bei dieser Sorte am stärksten. Geschmack sehr bitter. Reaktion auf Strophanthin: Querschnitt mit Schwefelsäure, läfst das Endosperm nach einer Minute spangrün werden, ebenso die äufsersten Zellschichten des Embryo und die Gefäfsbündelanlagen mit ihren Umgebungen. Alles Übrige zuerst

gelblich und dann rot. Nach $^1/_2$ Stunde ist alles, auch die grün gefärbten Partien ins graue verblafst. Oxalatdrusen in den Kotyledonen, sowie Amylum fehlen.

b) zwei Sorten von Mozambique. Die eine nur in Samen vorliegende ist den westafrikanischen Hispidussamen sehr ähnlich, doch sind die Samen etwas gröfser: Länge 9—17 mm, Breite 2.5—5.5 mm. (Index 18.5—44.4). Endosperm verhältnismäfsig kräftig entwickelt. Reaktion auf Strophanthin: Das Endosperm wird mit Schwefelsäure nach einer Minute spangrün, ebenso die Epidermis und die zunächst unter derselben befindlichen Zellschichten des Embryo, sowie die Gefäfsbündelanlagen mit ihrer Umgebung. Das Übrige wird rot. Nach $^1/_4$ Stunde verblafst Alles nach einem Farbenumschlag in blau. Amylum im ganzen Endosperm vorhanden, in den Kotyledonen spärlich. Oxalatdrusen fehlen.

Von einer zweiten Sorte liegt eine Kapsel vor, die 29.5 cm lang, 2.0 cm breit, sich nach beiden Seiten verschmälert und gebogen ist. Sie ist von Hispiduskapseln nicht zu unterscheiden. Die Samen sind im Durchschnitt etwas kleiner als bei der vorigen Sorte, doch ist der Vergleich von einigen einer einzigen Kapsel entnommenen Samen mit einer grofsen Menge immer nicht recht zuverlässig.

Samen aus der Mitte der Kapsel 11—12 mm lang, 3 mm breit, (Index 25—27.2), aus dem Grunde 8 mm lang, 3 mm breit (Index 37.5). Die Farbe ist ausgesprochener braun wie bei der vorigen. Geschmack aufserordentlich bitter. Strophanthin in Endosperm und Embryo reichlich. Oxalatdrusen fehlen.

3) Während die sub 2. besprochenen Sorten den offizinellen in jeder Beziehung so ähnlich sind, dafs Unterschiede eigentlich völlig fehlen, lasse ich nun einige Sorten sich daran schliefsen, die im Äufsern den offizinellen ebenfalls gleichen, die aber kein Strophanthin, dagegen in den Kotyledonen Oxalatdrusen enthalten (pag. 414). Beide Sorten sind 1890 von Dr. Schuchardt aus Görlitz bezogen.

a) Senegal. Die Kapsel ist 21 cm lang, unten 3,4 cm breit, sich nach oben allmählich verschmälernd. Sie sieht den Kombékapseln sehr ähnlich. Samen aus der Mitte der Kapsel 14 mm

lang, 3,5 mm breit (Index 25), aus dem Grunde der Kapsel 10 mm lang, 3 mm breit (Index 30). Die Farbe der Samen ist schmutzig graubraun, die Behaarung nicht stark, nicht in Reihen angeordnet. Das Endosperm, welches Amylum enthält, ist ziemlich stark entwickelt. Der Geschmack ist schwach bitter. Reaktion auf Strophanthin: Der ganze Querschnitt wird mit Schwefelsäure rot.

b) Lagos. Länge der Kapsel 24,5 cm, Breite in der Mitte 2 cm, nach oben und unten verschmälert, die ganze Kapsel gekrümmt. Samen aus der Mitte der Kapsel 13 mm lang, 3 mm breit (Index 23), aus dem Grunde 12 mm lang, 4 mm breit (Index 33,3). Behaarung kurz, sammtartig, die Haare meist nicht in Längsreihen angeordnet. Das Endosperm, welches kein Amylum enthält, ist mäfsig stark. Geschmack bitter. Reaktion auf Strophanthin wie bei a.

Beide Sorten dürften nicht von Str. hispidus stammen; b ist aufserdem durch die entschieden samtartige Behaarung einigermafsen charakterisiert.

4) Die nun folgenden vier Sorten stammen sicher nicht von Hispidus. Es sind die schon pag. 5 erwähnten Kapseln von kurz gedrungener Gestalt. Sie enthalten sämmtlich kein Strophanthin, aber Oxalatdrusen in den Kotyledonen. (Tafel I.) Auch unter einander zeigen dieselben einige Unterschiede und zwar bezüglich des Haarschopfes. Obschon freilich oben auf den geringen Wert, den Differenzen der Gröfse desselben haben, hingewiesen ist, sind diese Differenzen doch hier so auffallend, dafs es nicht möglich ist, sie zu vernachlässigen. Es ist danach der Haarschopf der Kapsel vom Niger von dem der meisten Sorten wenig verschieden, der der Kapsel von Ostafrika ist freilich ansehnlich grofs, hat aber einen verhältnismäfsig kurzen Stiel und die beiden andern Sorten (Togo und Baol) zeigen übereinstimmend einen kurzen Stiel und kleinen Haarschopf. Sie dürften überhaupt wohl beide derselben Art angehören. Sämtliche vier Sorten sind von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen.

a) Niger-Kapsel 18 cm lang, unten 3,2 cm breit, oben 1,8 cm breit. Samen vom Grunde der Kapsel 8,5 mm lang, 3 mm breit (Index 35), aus der Mitte 11 mm lang, 3 mmm breit Index 27). Kurz graubraun behaart, Haare undeutlich in Reihen angeordnet. Reaktion auf Strophanthin: Der ganze

Querschnitt wird mit Schwefelsäure rot, der Embryo am intensivsten. Im Endosperm spärlich Amylum.

(Christy erhielt 1887 (Pharm. Zeitung 1887 pag. 664) Früchte vom Niger, die schlank, schmal und beträchtlich lang waren. Die Samen waren borstig behaart, braun, sehr bitter; sie enthielten Strophanthin. Natürlich sind sie mit den vorliegenden nicht identisch.)

b) Deutsch-Ostafrika. Kapsel 19 cm lang, unten 3,2 cm, oben 2 cm breit, auf der Rückenseite stark gekrümmt, auf der Bauchseite gerade. Samen aus der Mitte der Kapsel 14,5—15,0 mm lang, 3,5—4,0 mm breit (Index 21,3—24,1), aus dem Grunde der Kapsel 10—11,5 mm lang, 4,0—4,5 mm breit (Index 34,8—45.) Farbe braun, Behaarung nicht stark, in Reihen angeordnet. Endosperm ziemlich breit. Geschmack bitter. Reaktion auf Strophanthin: Der ganze Querschnitt wird mit Schwefelsäure rot. Im Endosperm Amylum. Der Stiel des Schopfes ist 3 cm lang, der Schopf selbst 7,5 cm.

c) Togoland. Kapsel 13,5 cm lang, unten 4,2 cm breit. Samen aus der Mitte der Kapsel 12 mm lang, 3 mm breit (Index 25), aus dem Grunde der Kapsel 8,5—9,0 mm lang, 3,0—3,5 mm breit (Index 33,3—41,2). Farbe graubraun, Behaarung kurz, aber ziemlich stark. Endosperm auffallend stark. Geschmack wenig bitter. Reaktion auf Strophanthin wie bei a. Im Endosperm Amylum. Der Stiel des Schopfes ist 1,7 cm lang, der Schopf selbst 5 cm.

d) Strophanthus Baol vom Senegal. Kapsel 15 cm lang, unten 2,5 cm breit. Samen aus der Mitte der Kapsel 10—11 mm lang, 3 mm breit (Index 27—30), aus dem Grunde der Kapsel 8 mm lang, 3 mm breit (Index 35). Sie sind braun, kurzbehaart. Geschmack etwas bitter. Reaktion auf Strophanthin: Der ganze Querschnitt wird mit Schwefelsäure rot. Der Stiel des Schopfes ist 1,6 cm lang, der Schopf selbst 1,4 cm.

5. Eine gesonderte Besprechung verlangt nun eine Sorte sehr stark behaarter Samen vom Ober-Niger, die ebenfalls von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen sind. Die Samen sind 9—17 mm lang, 4—4,5 mm breit (Index 25—50). Von allen mir vorliegenden Sorten am stärksten behaart. Haare weißlich bis bräunlich, seidenglänzend, einen dicht pelzigen Überzug bildend. Endosperm schmal. Reaktion auf Strophanthin: Der ganze Querschnitt wird mit

Schwefelsäure rot. Im Embryo Oxalatdrusen. Amylum fehlt. Vielleicht ist diese Sorte mit Helbings „weifsen“ Strophanthussamen (Beckurts Jahresbericht 1887 pag 32) identisch, eine andere sehr stark behaarte Sorte ist der Str. lanuginosus vom Sambesi (pag. 402), der aber etwas Strophanthin (0,2 Proz.) enthält (Jahresbericht 1888 pag. 20.) Ferner erhielt Christy anscheinend ähnliche, fast weifse Samen 1887 von der Balantyre Mission aus Ostafrika. Natürlich ist diese Sorte von den pag. 418 und 419 beschriebenen resp. erwähnten Sorten vom Niger sicher verschieden.

6) Daran sind zwei, durch ihre Kahlheit sehr charakteristische Sorten anzuschliefsen. Indessen ist die Kahlheit keine absolute, da man unter dem Mikroskop in der Nähe der Raphe einzelne Epidermiszellen zu kurzen Haaren ausgewachsen findet. Beide Sorten zeigen im Grunde der Epidermiszellen leistenförmige Verdickungen (pag. 408). die ich bei behaarten Samen nicht habe auffinden können.

a) Lagos. Samen 13—18 mm lang, 4—6 mm breit (Index 25—37,7), am Grunde deutlich geflügelt. (Tafel II. 6. 7. 8.) Farbe gelbbraun. Geschmack bitter. Reaktion auf Strophanthin: der ganze Querschnitt wird mit Schwefelsäure rot, es fehlt also Strophanthin, ebenso fehlen aber auch Oxalatdrusen im Embryo (pag. 414.) Diese Sorte ist mit Blondels Strophanthus glabrous vom Gaboon (pag. 402) identisch, wie ich mich durch Vergleichung mit einem von Christy stammenden Muster des letzteren überzeugt habe.

b) Sambesi. Samen 10—16 mm lang, 3—4 mm breit (Index 25—30,8). Farbe gelblich grau, zuweilen schwärzlich. Der ganze Samen aufserordentlich flach, aber das Endosperm trotzdem verhältnismäfsig kräftig entwickelt. Geschmack kaum bitter. Reaktion auf Strophanthin: Der Querschnitt wird mit Schwefelsäure nicht rot, sondern nur gelblich, doch nehmen die ausgetretenen Öltropfen allmählich eine schmutzigrote Farbe an. Oxalatdrusen fehlen (pag. 414). Im Endosperm findet sich Amylum. In meiner Probe vorhandene zahlreiche Haarbüschel lassen die Vermutung zu, dafs diese Sorte trotz ihrer sonstigen Kahlheit die coma am Grunde des Samens besitzt. Unter der Sorte von Lagos fehlen die Haarbüschel.

7. Von allen anderen wohl am meisten verschieden ist die Kapsel von der Insel Los. Von Dr. Schuchardt bezogen. Kapsel 15 cm lang, 1,8 cm breit, fast cylindrisch, sich nach oben kaum verschmälernd. Same aus der Mitte der Kapsel 11 mm lang, 3 mm breit (Index 27,2), aus dem Grunde der Kapsel 9 mm lang, 3,5 mm breit (Index 38,8). Stiel des Schopfes 4 cm lang, der Schopf selbst 8 cm lang. Farbe der Samen graubraun, Behaarung ziemlich stark, wenig in Reihen angeordnet. Endosperm breit. Geschmack nur eine Spur bitter. Reaktion auf Strophanthin: Die äufsersten Zellschichten des Endosperms werden grün, alles Übrige rot. In den Kotyledonen finden sich Oxalatdrusen, im Endosperm Amylum. Diese Sorte ist die einzige, die neben Strophanthin Oxalatdrusen enthält. Sie hat auch sonst viel Eigentümliches: erstens die Kleinheit und cylindrische schmale Form der Kapsel, ferner das reichliche Vorkommen von Einzelkrystallen von oxalsaurem Kalk in der Samenschale, was ich bei Strophanthus sonst nicht, dagegen bei anderen Apocyneensamen: Beaumontia, Holarrhena, gefunden habe (pag. 408, 425, 426.). Da aber die Samen in den Epidermiszellen der Samenschale die ringförmige Verdickung zeigen, so gehört die Kapsel doch zweifellos zu Strophanthus.

8. Während bei den sub 2—7 beschriebenen Samen sich nur mit gröfserer oder geringerer Bestimmtheit im allgemeinen sagen liefs, dafs sie von anderen Arten als den offizinellen abstammten, da es nicht möglich gewesen ist, sie auf solche zurückzuführen, folgen nun einige Samen, die von genau bestimmten Arten abstammen:

a) Strophanthus Fischeri Aschs. et Schum. (pag. 403). Samen 16—17 mm lang, 4—5 mm breit (Index 23,5—31,4), am unteren Ende spitzer, wie die meisten anderen Sorten. Farbe schön glänzend braungelb, Behaarung stark, fast pelzig, Anordnung der Haare in Reihen nur stellenweise deutlich, dieselben verhältnismäfsig weit am Stiele des Haarschopfes hinaufreichend. Stiel des Schopfes 3 cm lang, der Schopf selbst 5 cm. Geschmack wenig bitter. Reaktion auf Strophanthin: Der ganze Querschnitt wird mit Schwefelsäure rotgelb, nur einige Zellkomplexe des Embryo und die mittelste Gefäfsbündelanlage desselben werden rot, später verbreitet sich die rote Farbe und nach zwanzig Minuten ist der ganze Querschnitt rot geworden, nach weiteren zehn Minuten ist die Farbe verblafst.

Oxalatdrusen fehlen im Embryo. Diese Samen sind durch die glänzend braungelbe Farbe sehr ausgezeichnet. Strophanthus Fischeri hat übrigens von dem mir vorliegenden Material aus Ostafrika die nördlichste Heimat, wogegen Strophanthus in Westafrika viel weiter nördlich (Senegal) geht.

b) Strophanthus Emini Aschs. Samen 15 mm lang, 4,5 mm breit (Index 30), von auffallend gestreckt rhombischer Gestalt, daher am unteren Ende ziemlich spitz. Farbe graugrün. Behaarung deutlich in Reihen angeordnet, Stiel des oberen Haarschopfes 6,5 cm lang (der längste überhaupt von mir beobachtete), der Schopf selbst 5,5 cm lang. Geschmack wenig bitter. Reaktion auf Strophanthin: Querschnitt mit Schwefelsäure gelbbraun, nach $^1/_4$ Stunde schmutzigrot. Drusen von Oxalat in den Kotyledonen vorhanden, aber spärlich. Im Endosperm kein Amylum. — Diese Samen sind den schwächer behaarten Kombésorten sehr ähnlich, aber natürlich durch den Mangel an Strophanthin und die Behaarung der Kapsel (pag. 405) sehr genau unterschieden von ihnen.

9. Zum Schlufs nun noch einige Bemerkungen über die Samen von Strophanthus dichotomus DC. aus Java. Die Samen sind 16,5 bis 17,0 mm lang, 4,5—5,0 mm breit (Index 27,2—29,4). Kahl, schwach längsrunzelig, Farbe lebhaft braun. Stiel des Haarschopfes 1 cm lang, der Schopf selbst 4 cm. Endosperm schmal. Der Querschnitt wird mit Schwefelsäure gelb. Amylum im Endosperm sehr spärlich.

Es ist nicht möglich gewesen, die meisten der vorstehend beschriebenen Sorten auf bestimmte Strophanthus-Arten zurückzuführen, da bei den Beschreibungen derselben die Früchte und der Samen nur in zweiter Linie oder gar nicht berücksichtigt worden sind. Es ist daher versucht worden, die Samen nach ihrer Beschaffenheit selbst zu gruppieren und sie einigermafsen zu trennen. (Bezüglich der in der botanischen Litteratur beschriebenen Strophanthussamen sei darauf aufmerksam gemacht, dafs der von Stein beschriebene Strophanthus Ledienii von Vivi am Congo (Gartenflora 1887 Taf. 1241) Samen hat, die einen Schopf zeigen, der bis zum Grunde behaart ist, also keinen unbehaarten Stiel zeigt. Die Früchte scheinen den Strophanthus hispidus-Kapseln sehr ähnlich zu sein.)

Anhangsweise werden nun noch einige Samen besprochen, die als Verwechslungen und Verfälschungen der Strophanthussamen oder wegen ihrer nahen Verwandtschaft mit denselben hierher gehören:

1. Strophanthus von Westafrika. Unter diesem Namen liegt mir eine von Christy in London stammende Droge vor, die aus einer 12 cm langen, der Länge nach aufgesprungenen Kapsel besteht, die am oberen Ende eine breite Narbe zeigt. Die Samen sind zum größten Teil herausgequollen. Sie sind von schwarzbrauner Farbe, etwa 7 mm lang, 2 mm breit, ganz flach, warzig-runzelig, auf der einen flachen Seite der ganzen Länge nach von einer Raphe durchzogen. Die etwas verbreiterte Spitze des Samens trägt einen ansehnlichen, ungestielten Schopf 6 cm langer Haare, die stark verholzt sind. Anscheinend ist die Frucht unreif gesammelt, da sich vom Embryo resp. Endosperm in den Samen so gut wie Nichts findet. Die Samenschale zeigt (pag. 407) 1. eine besonders ausgebildete Epidermis, 2. eine Schicht braungefärbter, stark zusammengepreßter Zellen, die im äußeren Teile reichlich Einzelkrystalle von oxalsaurem Kalk enthält, und 3. eine Schicht farbloser Zellen (Nährschicht). In der letzteren finden sich zahlreiche Pilzsporen. Die Epidermis besteht aus stark verdickten, braunen Zellen, die an den eben erwähnten Warzen gruppenweise in die Länge gedehnt sind. (Tafel II. 10. III. 1.)

Selbstverständlich hat dieser Same mit Strophanthus nichts zu thun und ist völlig wertlos; eine Verwechslung erscheint auch bei der sehr auffallenden Verschiedenheit beider ausgeschlossen. Offenbar ist er identisch mit dem von Christy, New Commercial plants and drugs X. 1887 pag. 10 fig. 5 abgebildeten, als von Natal stammend bezeichneten Samen. Ob derselbe überhaupt von einer Apocynee stammt, ist nicht ganz sicher; es würde wohl ebenso berechtigt sein, ihn den Asclepiadeen zuzuzählen.

2. Kicksia africana Benth. Diese Verfälschung der Strophanthussamen ist zuerst 1887 (Pharm. Ztg. 1887 pag. 38) in London aufgetaucht, doch konnte Holmes die Samen erst nach längerem Schwanken, als sie mit den Kapseln vorlagen, auf die obengenannte Pflanze zurückführen.

Die vollständigen Samen haben an dem einen Ende einen 4 cm langen Fortsatz, der seiner ganzen Länge nach mit gegen den Samen

gerichteten Haaren besetzt ist. Dieser Fortsatz befindet sich am unteren Ende des Samens (daher ist die Figur bei Christy l. c. pag. 10 fig. 7 umgedreht zu denken) und vor allen Dingen ist er nicht ein behaarter Funiculus, wie sich angegeben findet; vielmehr ist der Same in der Kapsel am oberen, entgegengesetzten Ende befestigt in ähnlicher Weise wie bei Strophanthus. Der Haarschopf bei Kicksia entspricht also der grundständigen coma bei Strophanthus, deren Haare ebenfalls gegen den Samen gekehrt sind. Der Same selbst ist schmal (2—3 mm breit, 12—18 mm lang), nach beiden Enden zugespitzt, auf der einen Seite gewölbt, auf der anderen flach oder eingedrückt, auf welcher letzteren der ganzen Länge nach die Raphe verläuft. Die Aufsenseite ist lebhaft rotbraun, fein längsgerunzelt, kahl. Auf einem Querschnitt erkennt man die braune Samenschale, das Endosperm und den Embryo, dessen Kotyledonen gefaltet (plicatae) oder ineinander gefaltet (contortoplicatae) sind. Die Samenschale besteht wie bei Strophanthus aus drei Zellschichten, die Epidermiszellen sind braun, stark vergrößert, an den Falten zu mehreren Lagen übereinander geschichtet, mit farblosen Verdickungsleisten versehen, die untereinander oft netzförmig anastomosieren. Diese Leisten sind besonders deutlich auf Tangentialschnitten am Grunde der Zellen zu sehen, wo sie an die ähnlichen Leisten der beiden kahlen Strophanthussamen (pag. 408, 420) erinnern. Die dickwandigen Zellen des Endosperms enthalten Aleuronkörner mit ganz vereinzelten Globoiden wie Strophanthus, die dünnwandigen Zellen des Embryo ebenfalls Aleuronkörner mit je einem grofsen Globoid und ausserdem Oxalatdrusen (Tafel III. 2. 3. 4. 5. 7).

3. Holarrhena antidysenterica Wallich. Diese Samen verdienen hier wenigstens eine kurze Besprechung, da sie als medizinisch verwendete Apocyneensamen im Vergleich zu den Strophanthussamen interessieren und da andererseits anfangs die Kicksiasamen von einer Holarrhena, nämlich Holarrhena africana DC. abgeleitet wurden.

Die Samen sind seit mindestens 12 Jahren aus Ostindien im Handel, haben aber erst in letzterer Zeit einige Aufmerksamkeit erregt, nachdem man das aus der Rinde (der Conessi bark.) schon seit längerer Zeit bekannte Alkaloïd Conessin als identisch mit dem in den Samen enthaltenen Wrightin erkannte. Diesen Namen erhielt das Alkaloïd, da man glaubte, die Samen stammten von Wrightia

antidysenterica R. Br. Die richtige Abstammung der Samen ist erst seit 1887 bekannt. Trotzdem tritt eine gewisse Unsicherheit bezüglich derselben noch immer zu Tage (z. B. Heger, Neue Arzneimittel 1891. Real-Encyklopädie d. ges. Pharm. III. 249), so dafs man die Gattungen Holarrhena und Wrightia auch als synonym bezeichnet findet. Es erscheint daher nicht überflüssig, die Unterschiede beider Samen nebeneinander zu stellen: Die Samen von Wrightia sind am unteren Ende beschopft, die von Holarrhena am oberen (obschon in der Handelsware der Schopf natürlich fehlt, ist doch meist die Stelle, wo er abgebrochen, deutlich zu sehen, sie liegt an demselben Ende des Samens wie die Radicula). Ferner wird der Geschmack von Wrightiasamen als ein süfser, haselnufsartiger angegeben, wogegen die Holarrhenasamen stark bitter schmecken. Was man sonst an Unterschieden angegeben findet, scheint auf ungenaue Beobachtung zurückzuführen zu sein, so soll ein Endosperm bald vorhanden sein, bald fehlen, bald sollen die Kotyledonen gerollt und bald gefaltet sein.

Mir lagen zur Untersuchung drei verschiedene Handelssorten vor, die 1. als Kanva Indarjao, 2. als Sem. Indageer und 3. als Conessi seed bezeichnet waren. Alle drei Sorten sind identisch und stammen von Holarrhena. Die Samen sind 8—16 mm lang, 2—3 mm breit, von graubrauner bis brauner Farbe, am oberen Ende mit einer wulstigen dunkelbraunen Narbe, an der der Haarschopf abgebrochen ist. Auf der einen Seite sind sie konvex, auf der anderen flach oder meist vertieft und mit der hell gefärbten von der Spitze bis fast zum Grunde reichenden Raphe versehen. Unter der Lupe erscheinen sie unregelmäfsig längsrunzelig. Auf dem Querschnitt sieht man innerhalb der braunen Samenschale ein dünnes Endosperm und den Embryo, dessen Kotyledonen gefaltet (plicatae) sind. Zwischen den Kotyledonen ist es leicht, weitere zusammengepresste Reste des Endosperms zu finden. Die Samenschale ist nach demselben Plan gebaut, wie die bisher besprochenen. Man unterscheidet: 1. Die Epidermis, die aus grofsen, tonnenförmig hervorgewölbten Zellen besteht, die in der äufseren Hälfte netz- oder leistenförmig verdickt sind. 2. Eine Schicht etwas zusammengepreſster, tangential gedehnter Zellen, die in ihrer äufseren Partie ansehnliche Einzelkrystalle von oxalsaurem Kalk enthalten, und 3) einer Schicht dicht zusammengepreſster Zellen (Nährschicht). Das Endosperm enthält neben Fett, Aleuronkörner und vereinzelt

Stärkekörnchen, deren Körnchen bis 2,5 μ grofs sind. In den Aleuronkörnern lassen sich Globoide nicht nachweisen. Der Embryo enthält ebenfalls Aleuronkörner mit Globoiden, welche ersteren etwa 0,5 μ grofs sind, Fett, Stärke in bis 2 μ grofsen Körnern und oxalsauren Kalk. Der letztere kommt in Drusen, von denen dann jede Zelle eine enthält, oder in Einzelkrystallen vor, welche sich in den Zellen dann in gröfserer Anzahl finden. — Der Geschmack der Samen ist bitter. Der Querschnitt wird mit Schwefelsäure schön rot. (Tafel III. 6. 8. IV. 1.)

4) Beaumontia grandiflora Wallich. Obgleich diese Samen als Verfälschungen oder Verwechslungen der Strophanthussamen nicht in Betracht kommen, so ist es doch interessant, sie zum Vergleich heranzuziehen, da sie wie Strophanthus flach auf einander liegende Kotyledonen haben und eine Samenschale zeigen, die nach demselben Plan wie die übrigen gebaut, abermals eine andere Ausbildung der Epidermis zeigt.

Die Samen sind 20—23 mm lang, 4—7 mm breit, von brauner Farbe, unter der Lupe kräftig längsrunzelig, meist auf einer Seite etwas konvex, auf der andern, wo sich die Raphe befindet, flach, oft auch der ganze Same durch Druck in der Kapsel unregelmäfsig kantig. Oben hat der Same einen schönen Schopf weifsglänzender Haare, die bekanntlich hier und da als Gespinnst und Stopfmaterial verwendet werden und sich dazu mehr eignen, wie die gleichfalls empfohlenen Haare der Strophantussamen (v. Höhnel, Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe.) Auf dem Querschnitt sieht man innerhalb der braungefärbten Samenschale das ziemlich starke Endosperm und die flach auf einander liegenden Kotyledonen und in deren Mitte die Gefäfsbündelanfänge. Unter dem Mikroskop erkennt man, dafs die äufserste Schicht der Samenschale aus sich nach aufsen vorwölbenden Zellen besteht, deren Aufsenwand stark verdickt ist. Die verdickten Partien sind deutlich geschichtet. Das übrige Gewebe der Samenschale zeigt den gewöhnlichen Bau, doch liegen hier die Oxalatkrystalle weiter nach innen, wie z. B. bei Holarrhena. Die Epidermiszellen sind nur schwach verholzt, stärker die nächst tiefer gelegenen Schichten. Die Zellen des Endosperm enthalten zahlreiche Aleuronkörner, die durch gegenseitigen Druck kantig sind, ferner in einzelnen Körnchen Amylum. Einzelne Zellen enthalten kein Aleuron, sondern Fett und Stärkekörnchen. Die Zellen der Kotyledonen

enthalten ebenfalls Aleuron in runden Körnern mit vielen ganz kleinen Globoiden, wie Strophanthus. Jede Epidermiszelle der Kotyledonen enthält eine schön ausgebildete Oxalatdruse. Der Geschmack der Samen ist schwach bitter. Ein Querschnitt färbt sich mit Schwefelsäure erst gelb, später rot. (Tafel IV, 2. 3. 4.)

Nachschrift: Nach völliger Fertigstellung vorstehender Arbeit erhielt ich eine neue Publikation über Strophanthus, nämlich: „Über Strophanthus mit Berücksichtigung der Stammpflanzen der „Semen Strophanthi" von Dr. Ferd. Pax. Mit Tafeln X u. XI. Engler, Botanische Jahrbücher XV Band 3. Heft 1892." Meine Hoffnung, hierdurch reichlicheren Aufschlufs über die Abstammung von verschiedenen Handelssorten zu erhalten, ist nicht in dem Mafse in Erfüllung gegangen, wie ich sie gehegt hatte. Zur Einteilung werden im Wesentlichen Merkmale der Blüten und der Nervatur der Blätter benutzt, da eben, wie ich auch pag. 23 andeutete, die dazu gehörigen Früchte meist nicht bekannt sind.

Doch hält es der Verf. für höchst wahrscheinlich, dafs eine, von ihm als „kurzfrüchtiger Strophanthus" bezeichnete Sorte, die mit den von mir auf pag. 19 unter 4 beschriebenen Sorten vergleichbar zu sein scheint, von Strophanthus sarmentosus D. C. abstammt.

Hinsichtlich der Blondelschen Sorten (pag. 3) hält es der Verf. immerhin für möglich, dafs sie zu folgenden Sorten gehören: 1. Str. minor von Strophanthus scaber Pax, 2. Str. glabre du Gabon (identisch mit meiner No. 6a. pag. 420) von Strophanthus gracilis Schum. et Pax. 3. Str. laineux du Zambèze (=Str. lanuginosus pag. 402) von Str. Petersianus Klotzsch. 4. Senegal-Strophanthus (mit keiner der von mir beschriebenen Sorten identisch, da die von Pax genannte Sorte Samen hat, deren Granne vom Grunde aus behaart ist, also zwischen Samen u. Schopf keine kahle Parthie zeigt) von Str. laurifolius D. C.

Über den auch von mir pag. 422 erwähnten Str. Ledienii, dessen Samen in der Steinschen Abbildung einen bis zum Grunde behaarten Schopf zeigt, sagt Pax pag. 368: dafs die Zeichnung falsch sei, „wie bei allen Arten der Gattung, so schaltet sich auch hier zwischen dem Haarschopf und dem Samen ein kahler Teil der Granne ein." Da das bei allen Arten der Gattung der Fall sein soll, so steht damit die Angabe über Str. laurifolius in einem Widerspruch, den ich nicht zu lösen vermag. Oder sollte es sich bei dem Paxschen Str. vom Senegal vielleicht um einen Samen handeln, wie mein Str.

von Westafrika (pag. 423.), der aber sicher nicht zur Gattung Strophanthus gehört.

Schliefslich noch die Bemerkung, dafs nach meinen Beobachtungen (pag. 406.) die Kapsel von Str. Emini nicht nur „warzig rauh", wie Pax anführt, sondern „dicht behaart" ist.

Erklärung der Tafeln.

Tafel I.

1. Kapsel von Deutsch-Ost-Afrika.
2. Kapsel vom Niger.
3. Kapsel von Str. Baol vom Senegal.
4. Kapsel von Togoland.
5. Kapsel von der Insel Los.
6. Faserbündel aus dem Perikarp einer Kapsel von Mozambique. Die Fasern sind stark verdickt und lassen die primäre Membran deutlich erkennen.
7. Querschnitt durch die innerste „strohartige" Schicht des Perikarps von Str. Emini.
8. Querschnitt durch das Perikarp von Str. Emini.
9. Gefäfsbündel mit Beleg von Bastfasern aus 8.
10. Querschnitt durch einen Samen von Togoland a. Raphe.
11. Tricotyler Same von Deutsch-Ost-Afrika.
12. Tricotyler Same mit gekrümmten Cotyledonen aus einer Kombésorte.

Tafel II.

1. Vollständiger Strophanthussame mit der grundständigen coma.
2. unteres Ende eines Haares der grundständigen coma im trockenen Zustande.
3. Stück des Querschnittes durch einen Cotyledon, der die Gefäfsbündelanlage und zahlreiche Milchsaftschläuche zeigt. Der Schnitt ist entfettet und dann mit Kongorot gefärbt.
4. Längsschnitt wie Nr. 3.
5. Endospermzellen einer stärkehaltigen Sorte. Der Schnitt ist entfettet, die Aleuronkörner mit Wasser entfernt, so dafs nur die Vakuolen, in denen sie gesessen, sichtbar sind und dann mit Jodwasser gefärbt.
6. Kahler Same von Lagos.

7. Tangentialschnitt durch die Epidermis der Samenschale eines kahlen Lagossamens; a) ein kurzes Haar, b) balkenartige Verdickungen.
8. Querschnitt durch die Samenschale eines kahlen Lagossamens.
9. Querschnitt durch die Samenschale eines Samens von der Insel Los mit zahlreichen Krystallen von oxalsaurem Kalk.
10. Sogenannter Strophanthus von Westafrika. Natürl. Grösse.

Tafel III.

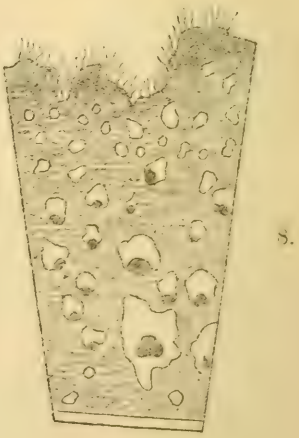
1. Querschnitt durch die Samenschale von Tafel II. 10. a) Oxalatkrystalle. b) Pilzsporen.
2. Tangentialschnitt durch die Epidermis der Samenschale von Kicksia africana.
3. Querschnitt durch die Samenschale von Kicksia.
4. u. 5. Querschnitt durch die Samen von Kicksia. a. Raphe.
6. Querschnitt durch den Samen von Holarrhena antidysenterica.
7. Querschnitt aus den Cotyledonen von Kicksia, mit Aleuronkörnern, einer Oxalatdruse und einem Sphaerokrystall von Oxalat.
9. Querschnitt durch die Samenschale von Holarrhena.

Tafel IV.

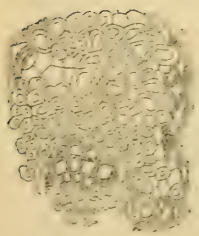
1. Querschnitt durch die äufsere Parthie des Embryo von Holarrhena.
2. Querschnitt durch die äufsere Parthie des Embryo von Beaumontia.
3. Querschnitt durch den Samen von Beumontia. a. Raphe.
4. Querschnitt durch die Samenschale von Beaumontia.

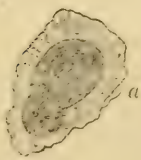
Tafel I.

6.


8.

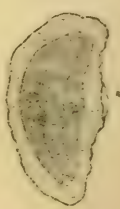
7.


9.



10.

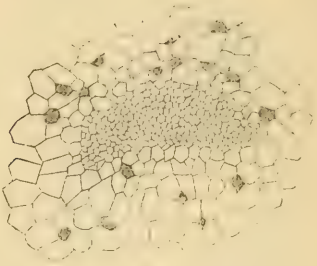
11.


12.

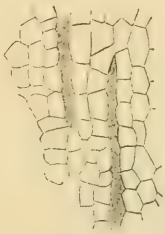
Tafel II.

1.

2.



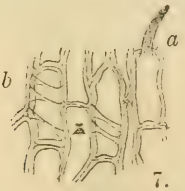
3.



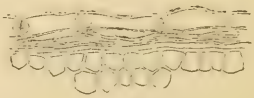
4.

5.

6.

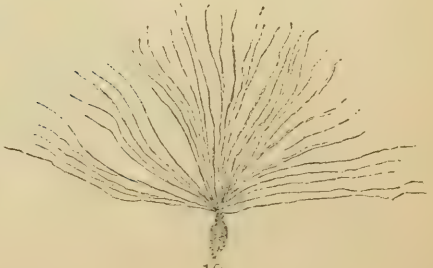


7.



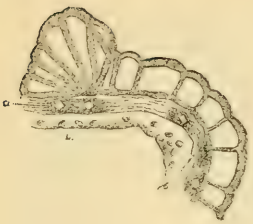
8.

9.



10.

Tafel III.



1.

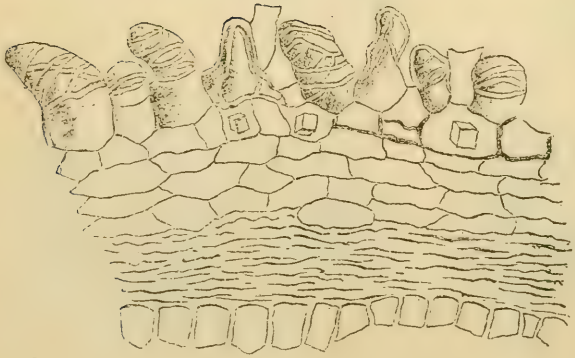
2

3.

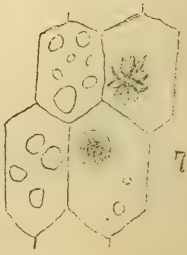
4.

5.

6.



8.



7.

Tafel IV.

Über das ätherische Öl des Knoblauchs (*Allium sativum*)

von Dr. F. W. Semmler.

(Eingegangen den 29. VII. 1892.)

Die äufserst intensiv riechende Knoblauchpflanze hat schon früh die Chemiker auf den riechenden Bestandteil in derselben, auf das ätherische Öl, aufmerksam gemacht; jedoch die ungemein schwierige Darstellung eines Öls, welches in verhältnismäfsig nur sehr geringer Menge in der Pflanze enthalten ist, sowie die Schwierigkeiten, welche die Untersuchung bot, liefs letztere erst im Jahre 1844 durch Wertheim erfolgen. Dieser bekannte Forscher hat in dem ätherischen Öle des Knoblauchs ein neues Radikal C_3H_5 aufgefunden und Allyl genannt. Da es gelang, auf synthetischem Wege im Propylenyljodid ein Radikal zu erhalten, welches die gleiche Zusammensetzung C_3H_5 zeigte, da es gelang, von diesem Propylenyljodid aus Propylenylalkohol und durch Behandlung mit Rhodankalium künstliches Senföl zu erzeugen, welches sich mit dem natürlichen als durchaus identisch erwies, und da schliefslich hinzukam, dafs Wertheim bald darauf nachwies, dafs man vom Knoblauchöl aus zum Senföl und umgekehrt gelangen könnte, nahm man keinen Anstand mehr, für das Radikal C_3H_5 den bequemeren Namen Allyl allgemein anzunehmen, und es ist gerade dieses Radikal in natürlich vorkommenden organischen Verbindungen sehr häufig aufgefunden worden.

Eine neue Untersuchung des Knoblauchöls schien daher nicht geboten und versprach keine neuen Resultate zu liefern, zumal da es Hofmann bald darauf gelang, vom Propylenyljodid aus ein Propylenylsulfid zu gewinnen, von welchem er sagt, dafs es nach Knoblauch rieche, bei 140° siede und identisch wäre mit dem natürlichen Knoblauchöl. Man sieht hieraus, dafs das Vorkommen des Propylenylsulfids im Knoblauchöl äufserst wahrscheinlich, ja, bis zur Gewifsheit gebracht war. Dennoch stiegen mir Zweifel auf beim Studium der Wertheimschen Arbeit, welche vermehrt wurden durch die Erfahrungen, welche ich bei der Untersuchung anderer schwefelhaltiger Öle (*Allium ursinum**) und *Asa foetida***) gewann. Die durchaus falsche Ansicht, welche bisher über das ätherische Öl der

*) Annal. d. Chemie 241, 90.

**) Dieses Archiv 1891, 1.

Asa foetida geherrscht hatte, die Übereinstimmungen, welche beide Öle, jenes der *Asa foetida* und des Knoblauchs, in mannigfachen Punkten zeigen, liefsen mich, besonders, da ich nachgewiesen hatte, dafs im ersteren auch nicht eine Spur Allylsulfid vorhanden ist, die Arbeit von Wertheim noch einmal aufnehmen.

Die Fabrik von Schimmel & Comp. in Leipzig hatte aus 900 Kilo 800 g Öl, also eine Ausbeute von 0.09 Proz. erhalten.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Rohöls.

Das Knoblauchöl ist von gelber Farbe und zeigt den intensiv charakteristischen Geruch des Knoblauchs. In eine Kältemischung gestellt, schied das Öl kleine Kryställchen, jedoch nur in äufserst geringer Menge ab. Spezifisch ist es schwerer als Wasser und stimmt in dieser Hinsicht vollkommen mit dem Wertheimschen überein; sein Rohöl war jedoch von dunkelbrauner Farbe, vielleicht durch die unvollkommene Destillation etwas zersetzt; p. sp. fand ich bei 14.5° C = 1.0525. Wertheim sagt weiter, dafs es ihm nicht gelungen sei, dieses Öl, welches spezifisch schwerer war als Wasser, zum Destillieren zu bringen. Erhitzt man es nämlich bis cr. 150°, so tritt äufserst lebhafte Zersetzung unter Entwicklung abscheulich riechender Gase ein. Jedoch gelingt es nach Wertheims Angaben, im Kochsalzbade $^2/_3$ des Rohöls abzudunsten, Anteile, welche spezifisch leichter als Wasser seien. Es ist mir nun durchaus nicht gelungen, Öl im Kochsalzbade abdunsten zu können, ja, ich habe es Stunden hindurch bei einer Temperatur von 130° stehen lassen, ohne dafs auch nur eine Spur eines Öles abgedunstet wäre.

Das Rohöl des Knoblauchs ist spezifisch bedeutend schwerer als das Öl der *Asa foetida*. Es unterscheidet sich ferner wesentlich von demselben durch seine optische Inaktivität: Knoblauchöl lenkt den polarisierten Lichtstrahl nicht ab.

Bringt man Kalium mit dem Rohöl zusammen, so tritt äufserst lebhafte Gasentwicklung ein: es resultiert schliefslich ein dicker Brei, aus welchem sich nichts abdestillieren läfst; auch geht nichts davon in ätherische Lösung, nur Alkohol nimmt geringe Spuren einer organischen Substanz auf; hauptsächlich entsteht bei dieser Reaktion Schwefelkalium. — Die Haloide werden lebhaft absorbiert; es entsteht ein Bromadditionsprodukt, welches jedoch nicht analysenrein erhalten

werden kann. — Salpetersäure wirkt explosionsartig ein unter Bildung von Schwefel- und Oxalsäure.

Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Schwefel und die Abwesenheit von Stickstoff; ferner erwies sich die Substanz den Analysen nach frei von Sauerstoff, ein weiterer Unterschied von Asa foetida-Öl.

Die Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei, zu Anfang im Luftstrom, die Schwefelbestimmungen nach der Cariusschen Methode ausgeführt.

Verbrennungen.

1) 0,2010 g	gaben	0,3290 g CO_2	=	44,61 Proz.	C
„	„	0,1211 g H_2O	=	6,69 „	H
2) 0,2131 g	„	0,3489 g CO_2	=	44,65 „	C
„	„	0,1280 g H_2O	=	6,67 „	H
3) 0,2315 g	„	0,8211 g $BaSO_4$	=	48,82 „	S
Durchschnittswerte			=	44,63 Proz.	C
				6,63 „	H
				48,82 „	S
				100,08 Proz.	

War nun das Rohöl eine einheitliche Verbindung, so mufste es sich auch im Vakuum bei einer konstanten Temperatur überdestillieren lassen; da dies aber nicht der Fall ist, so kann man aus obigen Prozentzahlen keine Formeln berechnen.

Es zeigen die gefundenen Prozentzahlen einen bedeutenden Unterschied von jenen für das Öl der *Asa foetida* gefundenen. Knoblauchöl enthält ca. 20 Proz. C und 4 Proz. H weniger. Aber auch die von Wertheim gefundenen Zahlen weichen bedeutend von den meinigen ab; leider giebt uns Wertheim keine Analyse von seinem Rohöl, sondern nur von einem abgedunsteten Öle, welches durch Abdunsten mehrfach rektifiziert war; es erhält folgende prozentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
C	59,06	60,57	55,39
H	8,19	8,42	7,70

Unterwirft man das Rohöl der fraktionierten Destillation im Vakuum bei 16 mm Druck, so läfst es sich bis auf einen geringen Rückstand übertreiben. Die Destillation beginnt bei ca. 65° und steigt allmälig bis 125°, ohne dafs ein bestimmter Siedepunkt zu erkennen wäre; es wurden bei dem erstmaligen Fraktionieren 3 Teile aufgefangen: 1) bis 100°, 2) 100– 125°, 3) der Rest, welcher bis 125°

nicht destilliert war; bis 100° gehen ca. 68 Proz. über, 100—125° ca. 21,5 Proz.; Rest 10,5 Proz. Um jedoch die einzelnen Bestandteile weiter soviel als möglich zu trennen, mufste mehrere Male fraktioniert werden. Es wurden auf diese Weise vier Fraktionen erhalten, in welchen die Hauptbestandteile des Rohöls enthalten sind. I. Fraktion bis 70°, II. Fraktion 70—84°, III. Fraktion 112—122°, IV. Fraktion Rest. In der II. und III. Fraktion sind prozentisch die Hauptanteile des Öls anzutreffen.

Zusammensetzung der I. Fraktion.

Wie alle Fraktionen zeigt auch die erste hellgelbe Farbe; ihr Geruch ist deutlich jener der Küchenzwiebel, wenig an Knoblauch erinnernd. Optisch inaktiv wie das Rohöl. Das spezifische Gewicht beträgt bei 15° C 1,0231. Kalium zersetzt das Öl unter Gasentwicklung.

Verbrennungen.

1) 0,2991 g Substanz	gaben	0,5287 g	CO_2 =	48,21	Proz.	C
„ „ „	„	0,2091 g	H_2O =	7,77	„	H
2) 0,2901 g „	„	0,5126 g	CO_2 =	48,19	„	C
„ „ „	„	0,2052 g	H_2O =	7,86	„	H
Durchschnittswerte			=	48,20	Proz.	C
				7,82	„	H
				43,98	„	S
				100,00	Proz.	

Diese Zusammensetzung führt auf die Formel $(C_3H_6S)n$. Da das erste Glied dieser Reihe wegen des hohen Siedepunkts der Fraktion nicht vorliegen kann, so kommt der Körper $C_6H_{12}S_2$ in Betracht. Die Dampfdichtebestimmungen wurden wegen der leichten Zersetzbarkeit des Öls in hoher Temperatur in eine Stickstoffatmosphäre ausgeführt; d = 5,32 = 154 als Molekulargröfse.

$C_6H_{12}S_2$ = d = 5,2 = 150 „ „

Der Siedepunkt dieses Körpers liegt bei 16 mm Druck bei 66—69°. Um seine Natur als Disulfid darzuthun, wurde er mit Zinkstaub bei ca. 130° behandelt; es resultiert ein Körper, welcher bedeutend weniger Schwefel als das angewandte Öl enthält und welcher in seiner Zusammensetzung dem Körper $C_6H_{12}S$ sehr nahe kommt. Jedoch vollzieht sich bei all diesen Körpern des Knoblauchöls die Reducktion nicht so glatt, als wie beim Asa foetida-Öl, stets wird

Kohlenstoff zu wenig gefunden, indem sofort weiter gehende Nebenreaktionen eintreten.

Verbrennung des reduzierten Körpers.

0,1611 g gaben 0,3612 g CO_2 = 61,15 Proz. C.
„ „ 0,1542 g H_2O = 10,68 „ H
$C_6H_{12}S$ erfordert 62,06 Proz. C
10,35 „ H.

Es ist dieses Disulfid im Knoblauchöl zu ungefähr 6 % enthalten. Es giebt mit alkoholischem Sublimat, Goldchlorid u. s. w. voluminöse Niederschläge, die in Alkohol wenig löslich sind. Durch Oxydationsmittel wird es zu Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und niedrigen Fettsäuren bis zur Propionsäure oxydiert. Es ist daher das Disulfid $C_6H_{12}S_2$ allen Reaktionen nach als Allyl-Propyldisulfid anzunehmen, womit auch die optische Inaktivität übereinstimmt.

$$C_6H_{12}S_2 = \begin{matrix} C_3H_5S \\ | \\ C_3H_7S. \end{matrix}$$

Zusammensetzung der II. Fraktion Sdp. 70—84° b. 16 mm.

In dieser Fraktion ist der Hauptbestandteil des Rohöls, ca. 60 Proz., enthalten. Lichtgelb von Farbe, zeigt sie den reinen Knoblauchgeruch. Optisch inaktiv. Das spezifische Gewicht beträgt bei 14,8° C. 1,0237. Man erkennt aus dem spezifischen Gewicht der beiden ersten Fraktionen, dafs sie nicht sehr von jenem des Rohöls abweichen, dafs andererseits in dem Rohöl noch ein Bestandteil vorhanden sein mufs, welcher spezifisch schwerer als das Rohöl ist; derselbe findet sich in der III. Fraktion. — Fraktioniert man die II. Fraktion in mehrere Teile, so zeigen die einzelnen Teile vollkommen gleiches spezifisches Gewicht und gleiche chemische Zusammensetzung, ein Zeichen, dass die Fraktion homogen ist. Der Siedepunkt des Öls liegt jedenfalls zwischen 79 und 81°, da zwischen diesem Temperaturintervall bei weitem die Hauptmenge der Fraktion übergeht.

Verbrennungen:

1) 0,2774 g gaben 0,4973 g CO_2 = 48,86 Proz. C
„ „ 0,1737 g H_2O = 6,96 „ H
2) 0,3122 g „ 0,5600 g CO_2 = 48,92 „ C
„ „ 0,1974 g H_2O = 7,02 „ H
3) 0,2294 g „ 0,7242 g $BaSO_4$ = 44,08 „ S

Durchschnittswerte = 48,89 Proz. C
6,99 „ H
44,08 „ S
99,96 Proz.

Diese Elementarzusammensetzung führt auf die Formel $(C_3 H_5)_2 S_2)n$, welche verlangt

49,31 Proz. C
6,85 „ H
43,84 „ S

Obige Analysen haben etwas zu wenig Kohlenstoff ergeben; man erhält jedoch das Öl durchaus farblos, wenn man über wenig Kalium im Vakuum destilliert; der Siedepunkt liegt bei 78—80° bei 16 mm Druck, entsprechend einem Siedepunkt von ca. 196—200° bei 750 mm. Da die Formel $C_3 H_5 S$ unmöglich ist, kommt das Glied $(C_3 H_5)_2 S_2$ in Frage. Die Dampfdichtebestimmung ergab d = 5,2 = 150 als Molekulargröfse; $C_6 H_{10} S_2$ = d = 5,05 = 146 als Molekulargröfse.

Demnach liegt der Körper $C_6 H_{10} S_2$ vor. Reduktionsversuche mit Zinkstaub bei gewöhnlichem Druck ergaben ein farbloses ätherisches Öl, welches der Formel $C_6 H_{10} S$ sehr nahe kommt; Nebenreaktionen lassen auch hier die Reduktion nicht zu einer ganz glatten werden.

0,1815 g gaben 0,4146 g CO_2 = 62,30 Proz. C
„ g „ 0,1472 g H_2O = 9,01 „ H
$C_6 H_{10} S$ erfordert 63,16 Proz. C
8,77 „ H.

Der Siedepunkt dieses Körpers $C_6 H_{10} S$ liegt bei gewöhnlichem Druck bei 135—139°.

Es läfst diese leichte Reduzierbarkeit durch Zink darauf schliefsen, dafs ein Disulfid in dem Körper $C_6 H_{10} S_2$ vorliegt. Ein Mercaptan kann es nicht sein, da Quecksilberoxyd selbst bei einer Temperatur von 100° nicht einwirkt; Kalium entwickelt allerdings Wasserstoff, aber es entstehen neben Schwefelkalium nur geringe Mengen einer organischen Verbindung. — Die Haloide werden von dem Disulfid in bedeutender Menge absorbiert, so dafs ungesättigte Radikale angenommen werden müssen.

Die Oxydation mit Salpetersäure in noch so verdünntem Zustande ergiebt nur Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure. Ebenso verhält sich Kaliumpermanganat und Chromsäure. Diese vollständige Zersetzung durch Oxydationsmittel neben den

andern Reaktionen berechtigt uns zu der Annahme, dafs an jedes Schwefelatom die Allylgruppe gebunden ist, dafs also der Körper

$$C_3 H_5 S—S C_3 H_5$$

vorliegt.

III. Fraktion. Siedepunkt 112—122° bei 16 mm.

Bei der fraktionierten Destillation steigt das Thermometer ziemlich schnell von 84°—112°; von dieser Temperatur ab geht wiederum mehr Öl über, bis bei 122° nur noch 10,5 Proz. vom Rohöl als dunkelbraune zähflüssige Masse vorhanden sind, welche sich bei weiterem Destillieren zersetzen. Von 112—122° gehen ungefähr 20 Proz. vom Rohöl über. Es enthält diese Fraktion diejenigen Bestandteile des Rohöls, welche den unangenehmen, haftenden Geruch des Knoblauchs bedingen und schwerer als das Rohöl und Fraktion I und II sind; p. sp. = 1,0845 bei 15° C. Um die Homogenität der Fraktion nachzuweisen, wurde sie in 2 Teile fraktioniert: beide Teile hatten dasselbe spezifische Gewicht und dieselbe prozentische Zusammensetzung.

Verbrennung der Fraktion 112—122.

0,2492 g gaben 0,3735 g CO_2 = 40,88 Proz. C
„ g „ 0,1352 g H_2O = 6,03 „ H.

Schon aus dieser Analyse folgt, dafs, da der Siedepunkt bedeutend höher liegt als derjenige von Allyldisulfid, da ferner der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bedeutend geringer geworden ist, und da endlich das Verhältnis vom Kohlenstoff zum Wasserstoff dasselbe ist wie im Allyl, nur eine höhere Schwefelungsstufe desselben Radikals vorliegen kann. Die Verbindung $C_6 H_{10} S_3$ erfordert:

40,45 Proz. C
5,62 „ H
53,93 „ S

Unterstützt wird diese Formel durch die Reduktionsergebnisse mit Zinkstaub. Erhitzt man nämlich die Fraktion mit Zinkstaub, so destilliert von 132—140° ein farbloses Öl über, an Geruch dem Öl $C_6 H_{10} S$ vollkommen gleichend. Verbrennung:

0,1321 g gaben 0,3020 g CO_2 = 62,32 Proz. C
„ g „ 0,1021 g H_2O = 8,59 „ H
$C_6 H_{10} S$ erfordert 63,16 Proz. C
8,77 „ H
28,07 „ S.

Kalium ruft mit $C_6H_{10}S_3$ dieselben Reaktionserscheinungen hervor wie mit $C_6H_{10}S_2$. Ebenso giebt Sublimat Niederschläge, die sich wenig in Alkohol lösen. Danach ist

$$C_6H_{10}S_3 = C_3H_5S—S—SC_3H_5.$$

IV. Rest; bis 122° nicht destilliert.

Farbe dunkelbraun; zeigt einen äufserst penetranten Geruch. In der Kältemischung scheiden sich dieselben Krystalle aus, wie aus dem Rohöl, konnten jedoch wegen ihrer zu geringen Menge nicht isoliert werden. — Eine Verbrennung dieses Restes ergab folgende Resultate:

0,2201 g gaben 0, 287 g CO_2 = 35,56 Proz. C
„ g „ 0,0976 g H_2O = 4,93 „ H.

Auch in diesen gefundenen Prozentzahlen ist das Verhältnis vom Kohlenstoff zum Sauerstoff dasselbe wie in $C_6H_{10}S_2$; da der Siedepunkt noch höher liegt als der von $C_6H_{10}S_3$, so läfst sich mit ziemlicher Bestimmtheit annehmen, dafs eine noch höhere Schwefelungsstufe desselben Radikals vorliegt; z. B. erfordert

$C_6H_{10}S_4$ = 34,29 Proz. C
4,76 „ H
60,95 „ S.

Auch dieser Rest gab mit Zinkstaub behandelt ein Reduktionsprodukt, welches farblos von 132—140° siedete.

Betrachten wir die aus vorliegender Untersuchung sich ergebenden Thatsachen, so weichen die im Rohöl aufgefundenen Körper wesentlich ab von denjenigen, welche man bisher für die Zusammensetzung des Knoblauchöls annahm. Zwei Körper sollen nach mehreren Chemikern im Knoblauchöl enthalten sein; Wertheim hat Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ und Whrigt und Beckett*) haben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, siedend bei 253,9° gefunden. Von beiden Körpern ist nun in dem Rohöl, welches mir vorlag, und welches vom besten Rohmaterial dargestellt war, keine Spur enthalten. Allylsulfid müfste nach Versuchen, welche ich mit chemisch reinem Allylsulfid angestellt habe, und nach welchen dasselbe bei gewöhnlichem Druck bei 137—140° und bei einem Druck von 15,5 mm bei 37—39° siedet, in der I. Fraktion bis 70° enthalten sein; aber da die ersten Anteile, welche man auffängt, bei 16 mm bei 60—65° übergehen, da ferner

*) Vgl. Jahresbericht d. Ch. 1876, 398.

der Kohlenstoffgehalt derselben 48,5 Proz., der Wasserstoffgehalt 7,7 Proz. beträgt, während für Allylsulfid 63,1 und 8,8 erforderlich ist, kann von einer Anwesenheit von Allylsulfid im vorliegenden Falle keine Rede sein. Ebenso mufs unbedingt die Anwesenheit eines Sesquiterpens in Abrede gestellt werden, welches 88,2 Proz. C und 11,8 Proz. H erfordert; bei einem Druck von 9 mm siedet dasselbe, wie ich beim Asa foetida-Öl nachgewiesen habe, bei 123°, bei 16 mm also ungefähr bei 130°. Es müfste demnach dasselbe im Rückstande des Knoblauchöls, welcher bis 122° nicht siedet, vorhanden sein. Dafs dies unmöglich ist, geht schon aus dem geringen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieses Rückstandes hervor, geht aber ferner mit aller Sicherheit aus dem Resultat der Behandlung dieses Rückstandes mit Natrium hervor. Wäre auch nur eine Spur von Sesquiterpen vorhanden, so müfste es bei der Destillation über Natrium im Vakuum übergehen; aber Natrium zersetzt das Öl total und es destilliert nichts über.

Es gibt im vorliegenden Falle nur zwei Möglichkeiten, entweder Knoblauchöl von verschiedenem Rohmaterial zeigt qualitative Unterschiede, oder die Vorgänger haben mit Material gearbeitet, welches verunreinigt war oder sich schon bei der Destillation zersetzt hatte. Wie allerdings ein Sesquiterpen aus einem meiner dargestellten Körper entstehen könnte, ist mir unerklärlich; leichter bildet sich aus $C_6H_{10}S_2$ der Körper $C_6H_{10}S$; man müfste nämlich annehmen, dafs bei der Destillation durch die Gefäfswände eine Reduktion ähnlich wie durch Zinkstaub statttände. Wertheim stützt sich in seinen Analysen auch nur auf das Verhältnis vom Kohlenstoff zum Wasserstoff und findet immer $C : H = 3 : 5$, welches nun auch in der That in $C_6H_{10}S_2$ vorliegt.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Im Knoblauchöl kommt kein Allylsulfid und kein Sesquiterpen vor.

2. Das Knoblauchöl enthält Körper, welche sich anschliefsen an die schwefelhaltigen der Asa foetida.

3. Knoblauchöl enthält zu 6 Proz. $C_6H_{12}S_2$, zu 60 Proz. $C_6H_{10}S_2$, der Rest wird gebildet von Körpern, welche dieselben Radikale besitzen, aber eine höhere Schwefelungsstufe bilden: $C_6H_{10}S_3$ und $C_6H_{10}S_4$.

4. $C_6H_{12}S_2$ ist wahrscheinlich ein Disulfid; Sdp. 66—69° b. 16 mm; durch Zinkstaub zu reduzieren zu $C_6H_{12}S$; p. sp. = 1,0231 bei 15° C.

5. $C_6H_{10}S_2$ ebenfalls ein Disulfid; p. sp. b. 14,8° = 1,0237. Durch Zinkstaub zum farblosen Öl, $C_6H_{10}S$ Sdp. 135—139°, zu reduzieren. — Chemisch rein und farblos zu erhalten durch Destillation über wenig Kalium; farbloses Öl, Sdp. 78—80° b. 16 mm. Niederschläge mit $HgCl_2$, $PtCl_4$ u. s. w.

6. Die höher siedenden Anteile lassen sich alle zu $C_6H_{10}S$ reduzieren.

$C_6H_{10}S_3$ Sdp. 112—122° b. 16 mm.

$C_6H_{10}S_4$ Sdp. über 122°, zersetzt sich jedoch bei der Destillation.

Eine weitere genaue Angabe über die Konstitution dieser Verbindungen läfst sich nicht geben, da derartige Verbindungen bisher durchaus unbekannt sind, und namentlich Allylsulfid zuerst vollständig untersucht werden mufs.

7. Chemisch reines Allylsulfid; farbloses Öl: p. sp. = 0,8991 bei 16°C; es siedet bei 750 mm von 136—140°, bei 15,5 mm von 36—38°. Es erleidet jedoch Allylsulfid, sowie alle von mir bisher untersuchten, in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen beim Destillieren unter gewöhnlichem Luftdruck geringe Zersetzungen; daher das Destillieren dieser Körper innerhalb eines gröfseren Temperaturintervalls.

Die Untersuchungen über die schwefelhaltigen Öle werden fortgesetzt.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Geh. Regierungsrats Prof. Dr. Poleck in Breslau angefertigt; es sei mir gestattet, demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das Interesse, welches er auch vorstehender Arbeit hat angedeihen lassen.

Greifswald, im Februar 1891.

Das ätherische Öl der Küchenzwiebel (*Allium Cepa L.*)

von Dr. F. W. Semmler.

(Eingegangen den 29. VII. 1892).

Der ähnliche Geruch, die nahe Verwandtschaft der beiden Pflanzenarten liefsen vermuten, dafs die Küchenzwiebel dasselbe

ätherische Öl enthielte als der Knoblauch. Deshalb findet man in der Litteratur auch angegeben, Zwiebelöl enthält Allylsulfid, indem sich die Forscher an Wertheim's Arbeit anlehnten. Als ich zu den unerwarteten Resultaten bei der Untersuchung des Asa foetida-Öls gelangte und trotz ähnlichen Geruchs dieses Öl mit dem Knoblauch und trotz ähnlicher Reaktionen weder das Wertheim'sche Allylsulfid, noch das Hexenylsufid und Hexenyldisulfid von Hlasiwetz erhalten konnte, wandte ich mich zur Untersuchung des Zwiebelöls, um weitere Anhaltspunkte für meine Körper finden zu können.

Das Rohöl war in der Fabrik von Schimmel & Comp. dargestellt worden; 5000 Kilo Zwiebeln hatten nur 233 g eines ätherischen Öls gegeben, also 0,005 Proz.; die Riechkraft des Öls mufs daher eine ganz aufserordentliche sein, und in der That haften die geringsten Mengen Zwiebelöl Tage lang an allen Gegenständen. — Es standen mir 50 g Rohöl zur Verfügung.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Rohöls.

Das Rohöl war von dunkelbrauner Farbe, leichtflüssig; p. sp. = 1,0410 b. 8,7° C. Da sich die schwefelhaltigen Bestandteile des Asa foetida-Öls optisch aktiv erwiesen hatten, untersuchte ich das Zwiebelöl in dieser Beziehung; es lenkte bei 100 mm Säulenlänge 5° links ab; ein wesentlicher Unterschied vom inaktiven Knoblauchöl. — Im Rohöl sind Verbindungen enthalten, welche ungesättigte Radikale enthalten, denn Chlor und Brom werden unter bedeutender Wärmeentwicklung lebhaft absorbiert. Konzent. Schwefelsäure färbt das Öl nicht rot. Kalium und Natrium wirken unter Gasentwicklung ein; die Wärmeentwicklung ist hierbei zuweilen so stark, dafs Entzündung eintritt.

Die qualitative Prüfung ergab Anwesenheit von Schwefel, Abwesenheit von Stickstoff.

Verbrennungen.

1. 0,1717 g gaben 0,3058 g CO_2 = 48,57 Proz. C
   „ „ „ 0,1263 „ H_2O = 8,17 „ H
2. 0,1475 „ „ 0,2651 „ CO_2 = 49,02 „ C
   „ „ „ 0,1102 „ H_2O = 8,30 „ H

Schwefelbestimmung nach Carius.

0,2292 g Substanz gaben 0,7251 g $BaSO_4$ = 43,37 Proz. S.

Durchschnittswert = 48,79 Proz. C
8,23 „ H
43,37 „ S

Es wurde versucht, durch Kältemittel einen Bestandteil abzuscheiden; es schieden sich geringe Mengen glänzender Kryställchen aus. Bei der Destillation bei gewöhnlichem Druck entwickeln sich bei 160° abscheulich riechende Gase, und das Öl zersetzt sich total; bei 10 mm Druck läfst sich das Öl sehr gut destillieren. Bei ca. 64° gehen die ersten Anteile über, das Thermometer steigt allmälig bis 125°. Um beim Sieden nicht weitere Substanz zu verlieren, analysierte ich die erhaltenen Fraktionen, um einen Einblick in die Zusammensetzungen zu erhalten. Im Siedekölbchen blieb ein dunkelbraunes, abscheulich riechendes Öl zurück, aus welchem sich dieselben Kryställchen wie beim Rohöl ausschieden. Ich erhielt I. Fraktion bis 100°. II. Fraktion 100—125°. III. Rest — 125° nicht destillirt.

I. Fraktion, bis 100 dest. b. 10 mm Druck.

Die Fraktion ist hellgelb von deutlichem, aber nicht unangenehmem Zwiebelgeruch; p. sp. bei 12° C = 1,0234; optisch aktiv, dreht sie die Polarisationsebene ca. 4° nach links. Mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag liefernd, welcher sich nur in geringen Mengen in siedendem Alkohol löst und daraus in Nadeln krystallisiert.

Verbrennung.

0,2075 g gaben 0,361 g CO_2 = 47,45 Proz. C.
„ „ „ 0,1612 „ H_2O = 8,63 „ H

Der Kohlenstoffgehalt hat im Vergleich zum Rohöl abgenommen, der Wasserstoffgehalt zugenommen. Quecksilberoxyd ist ohne Einwirkung, selbst bei 100°, also kann auch hier kein Mercaptan vorliegen. — Ebensowenig kann ein Terpen vorhanden sein, da dasselbe in der I. Fraktion hätte sein müssen, der Kohlenstoffgehalt derselben aber abgenommen hat. — Setzt man etwas Kalium hinzu, und destilliert von dem Niederschlage, der sich bildet, schnell ab, so geht bei 10 mm Druck von 68—69° ein durchaus farbloses ätherisches Öl über von konstanter Zusammensetzung.

Verbrennungen.

1. 0,1165 g gaben 0,206 g CO_2 = 48,22 Proz. C
„ „ „ 0,0999 „ H_2O = 9,53 „ H
2. 0,1292 „ „ 0,2298 „ CO_2 = 48,51 „ C
„ „ „ 0,1084 „ H_2O = 9,32 „ H

Diese Zahlen führen zur Zusammensetzung $[(C_3H_7)S]n$. Das erste mögliche Glied dieser Reihe ist $C_6H_{14}S_2$. Dampfdichtebestimmung: d = 5,23, erforderlich d = 5,19.

Es ist die Frage, ob dieser Körper ursprünglich im Öle vorhanden ist oder nicht; die Frage ist dahin zu entscheiden, dafs er ursprünglich im Öle vorhanden ist und aus $C_6H_{12}S_2$ durch Behandlung mit Kalium entsteht. Trennt man nämlich die Fraktion bis 100° in 2 Teile, so gehen 2 Öle über von 64—74° und ein höher siedendes. Dieses letztere ist hellgelb und hat folgende prozentische Zusammensetzung.

0,1198 g gaben 0,2158 g CO_2 = 48,87 Proz. C
„ „ „ 0,0898 „ H_2O = 8,33 „ H
$C_6H_{12}S_2$ erfordert 48,65 C
8,11 H
43,24 S

Der Hauptmenge nach besteht die I. Fraktion aus dem Körper $C_6H_{12}S_2$, welcher sich durch nascirenden Wasserstoff leicht in $C_6H_{14}S_2$ überführen läfst; auch in der nächst höheren Fraktion ist der Köper $C_6H_{12}S_2$ enthalten.

II. Fraktion Sdp. 100—125° bei 10 mm Druck.

Von dunkelgelber Farbe, besitzt die Fraktion das spezifische Gewicht von 1,0385; unterscheidet sich also wenig von voriger Fraktion.

Verbrennung.

0,1974 g gaben 0,3789 g CO_2 = 52,35 Proz. C
„ „ „ 0,1523 „ H_2O = 8,57 „ H

Diese Fraktion ist also etwas kohlenstoffreicher als die vorige. Um einen Einblick in ihre Konstitution zu erhalten, behandelte ich sie mit Kalium, da es klar war, dafs sie aufser dem Körper, welcher unter 100° siedet und durch die höher siedenden zurückgehalten wurde, noch eine Verbindung enthalten mufste, welche kohlenstoffreicher war. Bei der Destillation über Kalium ging nun wieder bei 69° ein Körper über von konstanter Zusammensetzung.

0,1130 g gaben 0,1979 g CO_2 = 48,49 Proz. C
„ g „ 0,0952 „ H_2O = 9,50 „ H

Also wiederum unzweifelhaft der Körper $C_6H_{14}S_2$, entstanden aus $C_6H_{12}S_2$, denn fraktionierte ich diese Fraktion 100—125° noch einmal, so ging bis 100° ein Öl über von der Zusammensetzung $C_6H_{12}S_2$, denn

0,1772 g gaben 0,3095 g CO_2 = 48,20 Proz. C
„ „ „ 0,1361 „ H_2O = 8,54 „ H
$C_6H_{12}S_2$ = 48,65 C
8,11 H
43,24 S

Es besteht demnach die Fraktion 100—125° zum grofsen Teil aus dem Körper $C_6H_{12}S_2$; daneben findet sich in geringer Menge ein Körper mit höherem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Dem Siedepunkt und dem spezifischen Gewicht nach ist er vielleicht identisch mit einem der Öle in der Asa foetida, welche von 112—130° sieden $C_{10}H_{18}S_2$ oder $C_{11}H_{20}S_2$.

Da sich als Hauptbestandteil des Zwiebelöls unzweifelhaft der Körper $C_6H_{12}S_2$ ergeben hat, bleibt die Frage seiner Klassifikation übrig. Ein Monosulfid oder ein Mercaptan kann nicht vorliegen. Auch in diesem Falle giebt uns die Behandlung mit Zinkstaub einen Anhaltspunkt. Destilliert man nämlich das Öl $C_6H_{12}S_2$ über Zinkstaub, so geht bei ca. 130° ein farbloses Öl über von der Formel $C_6H_{12}S$.

Verbrennung.

0,2491 g gaben	0,5612 g CO_2 =	61,44 Proz. C
„ „ „	0,2262 g H_2O =	10,09 „ H
$C_6H_{12}S$ erfordert		62,07 „ C
		10,35 „ H

Jedenfalls läfst sich aus dem Versuch entnehmen, dafs Zinkstaub sehr leicht ein Atom Schwefel wegnimmt, dafs also wahrscheinlich auch in diesem Falle ein Disulfid anzunehmen ist, und zwar würde dasselbe in diesem Falle optisch aktiv sein.

Auch in diesem Öl gewähren die Oxydationsversuche keinen Einblick in die weitere Konstitution der Radikale. Auf rein theoretischem Wege läfst sich die Frage nicht entscheiden.

Rest bis 125° nicht destilliert.

Derselbe ist dunkelbraungelb, von wiederlichem Geruch.

0,1581 g gaben	0,3202 g CO_2 =	42,30 Proz. C.
„ „ „	0,0892 „ H_2O =	6,28 „ H

Diese Analyse zeigt, dafs ein Körper mit einer höheren Schwefelungsstufe vorhanden sein mufs; denn reduziert man den Rückstand mit Zinkstaub, so geht auch in diesem Falle bei ca. 130° ein farbloses Öl über, welches in seiner Zusammensetzung dem Öl $C_6H_{12}S$ entspricht.

0,1525 g gaben	0,3461 g CO_2 =	61,88 Proz. C
„ „ „	0,1392 „ H_2O =	10,02 „ H
$C_6H_{12}S$ =	62,07 Proz. C	
	10,35 „ H	

Auch bei der Untersuchung des Zwiebelöls stellte sich heraus, dafs Allylsulfid nicht zugegen war, da dasselbe in den zuerst übergehenden Anteilen hätte enthalten sein müssen, der Kohlenstoffgehalt derselben jedoch viel zu gering ist.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Zwiebelöl enthält ebensowenig wie das Knoblauchöl Allylsulfid oder Terpen.

2. Das Rohöl der Küchenzwiebel ist dunkelbraungelb, leicht beweglich; p. sp. = 1,0410 bei 8,7° C; in der Kälte geringe Ausscheidung von Krystallen; lenkt die Polarisationsebene 5° nach links ab.

3) Hauptbestandteil des Zwiebelöls ist ein Körper $C_6H_{12}S_2$; Sdp. 75—83° bei 10 mm; p. sp. = 1,0234 bei 12° C. Durch Anwendung von sehr wenig Kalium farblos zu erhalten. Wendet man mehr Kalium oder nascierenden Wasserstoff an, so entsteht $C_6H_{14}S_2$; farblos; Sdp. 68—69° bei 10 mm. — $C_6H_{12}S_2$ ist ein Disulfid, durch Reduktion mit Zinkstaub bei gewöhnlichem Druck entsteht $C_6H_{12}S$, Sdp. 130°. — Bei der Oxydation entstehen Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Propionsäure neben Ameisen- und Essigsäure.

4) Aufser dem Hauptbestandteil $C_6H_{12}S_2$ findet sich noch ein höheres Sulfid mit denselben Radikalen; denn reduziert man den Rückstand mit Zinkstaub, so geht der Körper $C_6H_{12}S$ über. — Ferner ist in der Fraktion über 100° noch ein Körper in geringer Menge vorhanden, welcher ev. identisch ist mit einem der höher siedenden schwefelhaltigen Körper des Asa foetida-Oels.

6. Alle Fraktionen des Zwiebelöls geben mit alkoholischem Quecksilberchlorid, Platin- und Goldchlorid weifse resp. goldgelbe Niederschläge.

Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

43. Über Cytisin und Ulexin.

Von Dr. Alfred Partheil.

(Eingegangen den 1. VIII. 1892.)

Das Studium des Cytisins wurde von mir in der Absicht unternommen, zunächst unsere Kenntnis der Base selbst zu erweitern und zu befestigen, sodann deren Identität mit dem Ulexin Gerrards

festzustellen, endlich aber zu versuchen, durch erschöpfende Methylirung des Cytisins zu einem Körper zu gelangen, welcher durch seine Spaltbarkeit in Trimethylamin und eine stickstoffärmere Base einen Einblick in die Konstitution des Cytisinmoleküls gestattete. Über den ersten Teil dieser Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden. Mit der weiteren Untersuchung des Cytisins selbst, als auch jenes oben erwähnten Spaltungsproduktes bin ich noch beschäftigt. Über diese, bis jetzt noch nicht zum Abschlufs gediehenen Beobachtungen, gedenke ich später zu berichten.

Obschon vor dem Erscheinen der Abhandlung von Husemann u. Marmé „Über das Cytisin, das Alkaloïd des Genus *Cytisus*"*) bereits einige Arbeiten über die Bestandteile der Cytisussamen vorlagen, so gebührt doch jenen beiden Forschern das Verdienst, zuerst das Alkaloïd des Goldregens in reinem Zustande isoliert zu haben. Was frühere Autoren mit dem Namen Cytisin bezeichneten, war kaum ein einheitlicher Körper. Husemann und Marmé dagegen haben nicht allein das Cytisin als ein fest definiertes chemisches Individuum kennen gelehrt, sondern auch die Base durch die Untersuchung mehrerer Salze näher charakterisiert. Einige Jahre später zeigte dann W. Marmé[1]), dafs das Cytisin aufser in *C. Laburnum* noch in einer ganzen Reihe von Arten des Genus *Cytisus* enthalten ist.

Das Vorkommen des Cytisins ist aber nicht auf die Gattung Cytisus beschränkt. Erst vor kurzem hat Plugge[2]) das in *Sophora tomentosa* enthaltene Sophorin für höchst wahrscheinlich identisch mit Cytisin erklärt; auch in den Samen von *Ulex europaeus* ist diese Base enthalten. Aus letzterem Materiale wurde das Alkaloïd zuerst von A. W. Gerrard[3]) isoliert und von diesem und W. H. Symons[4]) als Ulexin beschrieben, weil jene Autoren es für ein bisher unbekanntes Alkaloïd hielten. Ja, als Kobert[5]) auf Grund seiner physiologischen Untersuchungen die Vermutung aussprach, dafs das Ulexin mit dem Cytisin identisch sein dürfte, suchten sie die Unmöglichkeit der Identität beider Basen durch eine Zusammenstellung[6]) der von

*) Neues Jahrb. XXXI. 1.
1) Göttinger Nachrichten 1871, 24.
2) Arch. Pharm. **229**, 561.
3) Pharm. J. Trans. 1886, (3), XVIII. 101.
4) Ebenda 1889, (3), XIX. 1029.
5) Deutsche Mediz. Wochenschr. 1890. 406.
6) Pharm. J. Trans. 1890, XX. 1017.

Husemann u. Marmé für das Cytisin angegebenen und der von ihnen an dem Ulexin beobachteten Eigenschaften darzutun.

In der jüngsten Zeit endlich haben v. d. Moer[1]) v. Buchka u. Magalhaes[2]), sowie der Verfasser der vorliegenden Abhandlung[3]) sich mit der chemischen Untersuchung des Cytisins beschäftigt.

Aus dieser, über das Cytisin bisher vorliegenden Litteratur möchte ich hier nur hervorheben, dafs die richtige Formel des Cytisins $C_{11}H_{14}N_2O$, zuerst von mir angegeben worden ist. Bereits in meiner, diesen Gegenstand betreffenden ersten Abhandlung habe ich auf die Möglichkeit der Identität des Cytisins und Ulexins hingewiesen und erklärt, dafs ich mit der Erbringung des chemischen Beweises für diese Identität beschäftigt sei, nachdem Kobert's physiologische Untersuchungen dieselbe wahrscheinlich gemacht hatten. Bald darauf erschien v. d. Moer's Arbeit, in welcher derselbe die Identität der beiden fraglichen Alkaloïde als von ihm bewiesen hinstellt. Weshalb ich v. d. Moer's Beweisführung nicht als solche anerkennen kann, wird weiter unten (pag. 471.) ausgeführt werden. In einer folgenden Abhandlung[4]) hatte ich sodann nachgewiesen:

1. dafs die von mir auf Grund der Analysen des Gold- und Platindoppelsalzes des Cytisins aufgestellte Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ sich auch aus den Analysen der freien Base und mehrerer ihrer Salze ableiten läfst,

2. dafs die von Plugge und v. d. Moer aufgestellte Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ unrichtig ist,

3. dafs Cytisin und Ulexin tatsächlich identisch erscheinen.

Danach erst erschien die erste Veröffentlichung von v. Buchka und Magalhaes in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (l. c.), welche im wesentlichen eine Bestätigung der von mir bis dahin mitgeteilten Beobachtungen enthielt. Im Heft 4 des Jahrganges 1891 der Berliner Berichte findet sich sodann wiederum je eine Abhandlung von mir und von v. Buchka und Magalhaes über das Cytisin. In der letzteren teilen jene beiden Forscher einige

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 48.

[2]) Ber. XXIV, 253 u. 674, sowie des letzteren Dissertation, Göttingen 1891.

[3]) Ber. XXIII, 3201; XXIV, 634. Apothekerzeitung 1890, 691; 1891, 78 u. 546. Südd. Apothekerzeitung 1890, 322. Verh. d. d. Naturf. und Ärzte 1891, 195.

[4]) Apothekerzeitung 1891, 78.

Beobachtungen mit, durch welche die Identität des Cytisins und Ulexins wiederum in Frage gestellt zu sein schien. Auf der letzten Naturforscherversammlung zu Halle a./S. konnte ich jedoch die Grundlosigkeit jener Einwände dartun.

Es kommt mir also die Priorität, nicht nur für die Aufstellung der richtigen Formel des Cytisins, $C_{11}H_{14}N_2O$, zu, sondern auch für den exakten Nachweis der chemischen Identität des Ulexins mit dem Cytisin, sowie endlich für die Beschreibung der Mehrzahl der bisher dargestellten Salze und sonstigen Derivate der Base.

Darstellung des Cytisins.

Zur Darstellung des Cytisins verfuhren Husemann und Marmé folgendermafsen: Die gepulverten reifen Samen werden kalt mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahiert, die Colatur wird mit Kalk neutralisiert, mit Bleiessig versetzt, der Bleiüberschufs mittels Schwefelsäure entfernt, das Filtrat mit Natriumkarbonat neutralisiert, durch Eindampfen stark konzentriert und mit Gerbsäure gefällt, indem man die Reaktion mittels Zusatz von Natriumkarbonat neutral oder schwach alkalisch erhält. Das Filtrat von dem Gerbsäureniederschlag wird durch Eindampfen weiter konzentriert und noch zweimal in der gleichen Weise mit Gerbsäure gefällt. Der Tannatniederschlag wird mit Alkohol eingetrocknet und die Base mit Alkohol ausgezogen. Zur Reinigung wird dieselbe in das Nitrat verwandelt. Man dampft zum Syrup ein, macht mit Salpetersäure stark sauer, versetzt mit dem sechs- bis achtfachen Volumen absoluten Alkohols, erhitzt zum Kochen und überläfst sodann der Ruhe. Nach einigen Stunden wird von dem ausgeschiedenen Harz klar abgegossen. Die Lösung scheidet nach mehreren Tagen Krystalle ab; aus der Mutterlauge können durch Eindampfen neue Mengen gewonnen werden. Die freie Base soll dann aus dem Nitrate durch Erhitzen mit so konzentrierter Kalilauge abgeschieden werden, dafs dieselbe nur in der Wärme flüssig ist; nach dem Erkalten soll man dann die über dem Kalihydrat abgeschiedene Base mechanisch trennen, das anhängende Kali durch Kohlensäureanhydrid in Karbonat überführen und das Cytisin schliefslich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol völlig rein erhalten.

Diese Darstellungsmethode zeichnet sich einerseits durch ihre Umständlichkeit wenig vorteilhaft aus, andererseits lieferte dieselbe bei einem in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Versuche eine nur geringe Ausbeute.

Die Angabe Husemann's, dafs der Goldregen nur äufserst geringe Mengen Cytisin enthalte, findet eine einfache Erklärung in der angewendeten Darstellungsmethode. Das Cytisin wird aus seiner Lösung durch Gerbsäure nur sehr unvollständig gefällt. Der aus den Cytisinauszügen gewonnene Tannatniederschlag enthält aber auch aufser dem Cytisintannat noch sehr grofse Mengen von Fremdkörpern, welche das Cytisintannat umhüllen. Daher ist dann die Zersetzung des Gerbsäureniederschlages durch Bleioxyd mit grofsen Schwierigkeiten und Verlusten verbunden. Zu besseren Resultaten führte schon der Versuch, jenen Gerbsäureniederschlag in essigsaurem Wasser zu lösen, die Gerbsäure durch Bleiacetat niederzuschlagen und den Bleiüberschufs mittels Schwefelwasserstoffs zu entfernen. Immerhin lieferten, so behandelt, 26 k unreifer Früchte von Cytisus Laburnum nur etwa 10 g Cytisin, welches in Form des Platinsalzes isoliert wurde, ebenso gewann ich aus etwa 9 k reifer Samen nur wenige Gramm der Base in Form des Nitrats.

Ich sah mich daher gezwungen, nach einem besseren Wege zur Abscheidung des Cytisins zu suchen.

In meiner ersten vorläufigen Mitteilung über das Cytisin[1]) hatte ich dieses Problem in der folgenden Weise zu lösen versucht: Die gröblich gepulverten Samen werden mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert, das zurückbleibende Extrakt in Wasser gelöst und die Lösung, um das fette Öl zu beseitigen, durch ein genäfstes Filter filtriert. Das Filtrat wird mit Bleiacetat versetzt, wodurch der gröfste Teil der Farbstoffe niedergeschlagen wird; nach abermaliger Filtration wird mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Dem Amylalkohol läfst sich das Alkaloïd leicht durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entziehen. Durch Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösung gewinnt man das Cytisinhydrochlorid in noch stark gefärbtem Zustande. Das zerriebene Salz giebt an kalten absoluten Alkohol die färbenden Substanzen fast vollständig ab und kann durch wieder-

[1]) Ber. XXIII, 3201. Apoth.-Ztg. 1890, 691.

holtes Umkrystallisieren aus Wasser in wohlausgebildeten, farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden.

Auf Grund des weiteren eingehenden Studiums des Cytisins habe ich später diese Darstellungsmethode etwas abgeändert, indem ich die Extraktion der gepulverten Samen im Perkolator mit 60prozent. Alkohol, welcher mit Essigsäure angesäuert war, vornahm. Ferner habe ich mich, nachdem ich mich bereits im November 1890[1]) davon überzeugt hatte, dafs das Cytisin, ebenso wie Gerrard's Ulexin, in Chloroform leicht löslich ist, seit dieser Zeit der Ausschüttelung mit Chloroform behufs Darstellung der freien Base in ausgedehntem Mafse bedient.

V. d. Moer[2]) zieht die fein gemahlenen Samen wiederholt mit kaltem Wasser aus, konzentriert die milchige, sauer reagierende Flüssigkeit, welche nach dem Absetzen und Abgiefsen erhalten war, durch Ausfrierenlassen, reinigt dieselbe mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff, verjagt letzteren durch Erwärmen, macht mit Natronlauge deutlich alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird durch Destillation konzentriert und aus der konzentrierten Lösung das Cytisin durch Zusatz von Äther gefällt.

Die Methode, welche v. Buchka und Magalhaes[3]) zur Darstellung des Cytisins befolgten, unterscheidet sich von der v. d. Moer's dadurch, dafs dieselben zur Extraktion der Base ein mit $1^1/_2$ Proz. roher Salzsäure versetztes Wasser verwenden, die Auszüge eindampfen, filtrieren, ohne weitere Reinigung alkalisch machen und möglichst bald mit Chloroform ausschütteln.

Während Husemann und Marmé das Cytisin nur in geringer Menge zu isolieren vermochten, v. d. Moer aber eine Angabe über die erzielte Ausbeute (wenigstens in dem oben zitierten ausführlichem Auszuge von Plugge — das als Dissertation erschienene Original ist mir leider nicht zugänglich) überhaupt nicht macht, konnte ich nach meinem Verfahren rund 1,5 Proz. der angewendeten Samen an Cytisin gewinnen. v. Buchka und Magalhaes geben die von ihnen erzielte Ausbeute zu 3 Proz. an.

Diese Differenz in den Ausbeuten hatte ich durch die Annahme zu erklären versucht, dafs der Alkoloïdgehalt der Cytisussamen

[1]) Südd. Apoth.-Zeitg. 1890, 322.
[2]) Arch. Pharm. 229, 53—55.
[3]) Ber. XXIV. 255, sowie Dissert. v. Magalhaes pag. 16.

innerhalb weiter Grenzen schwanke. Magalhaes dagegen „will es dahingestellt sein lassen, ob dieser Unterschied der Ausbeute eine Folge der Darstellungsmethode oder, wie Partheil glaubt, eine Folge der Herkunft des Goldregens ist." Ferner hält Magalhaes die Anwendung von Alkohol als Extraktionsmittel für sehr unzweckmäfsig, einerseits wegen der dadurch bedingten gröfseren Unkosten, andererseits weil die Salze des Cytisins gröfstenteils nur schwer und langsam in kaltem Alkohol löslich seien. „Die Thatsache, dafs Partheil nach seiner Methode nur $1^1/_2$ Proz. Ausbeute erhielt, während ich nach der meinigen die doppelte Ausbeute zu erhalten vermag, dürfte wohl ein hinreichender Beweis dafür sein, dafs diese Bedenken Partheils (?) völlig unbegründet sind."

Die Cytisussamen, aus welchen ich $1^1/_2$ Proz. Cytisin erhalten hatte, enthielten auch nur $1^1/_2$ Proz. Alkaloid, denn die Rückstände erwiesen sich, wie ich l. c. angegeben habe, als nur noch Spuren von Alkaloid enthaltend. Diese Prüfung wurde in der Weise vorgenommen, dafs die Rückstände von der Darstellung des Cytisins mit Wasser ausgezogen und diese Auszüge nach dem Eindampfen und Filtrieren mit Kaliumwismuthjodid geprüft wurden.

Es ist mir unverständlich, wie Herr Magalhaes diesen durch Versuche erwiesenen Thatsachen seine durch nichts gestützten Meinungen gegenüberzustellen vermag. Sodann erhielt Magalhaes nach seiner Methode aus den Ulexsamen nur $^1/_4$ Proz., wogegen ich nach der meinigen aus denselben fast 1 Proz. Ulexin gewann. Ferner trifft die von Magalhaes ins Feld geführte Schwerlöslichkeit der Cystisinsalze in Alkohol für den von mir vorgeschriebenen sechzigprozentigen Alkohol und namentlich für das überaus leicht lösliche Acetat nicht zu.

Wie wenig begründet die Einwände des Herrn Magalhaes sind, ergab unter anderem der folgende Versuch. Ein Posten Cystisussamen wurde gemahlen, das Pulver gemischt und je vier Kilo mittels essigsäurehaltigen Alkohols von 60 Proz., mittels salzsäurehaltigen Wasser und mittels reinen Wassers extrahiert. Alle drei Proben lieferten die gleiche Ausbeute von $1^1/_2$ Proz. Alkaloid.

Während sich aber der nach meinem Verfahren hergestellte Auszug leicht mit Chloroform ausschütteln liefs, zeigte die nach der Methode v. Buchka und Magalhaes gewonnene Extraktlösung

die unangenehme Eigenschaft, beim Schütteln mit Chloroform eine Emulsion zu bilden, die nur schwierig und nach längerem Stehen absetzte.

Es ist dies auch nicht weiter wunderbar; denn während der 60 prozentige Alkohol den Cytisussamen ca. 25 Proz. Extraktivstoffe entzogen hatte, die nach dem Abdestillieren des Alkohols zum gröfsten Teil nicht in die wässerige Lösung eingingen, hatte das Salzsäure enthaltende Wasser ca. 35 Proz. der angewendeten Samen gelöst und von dem Gelöstem wurde bei der weiteren Behandlung nur wenig wieder ausgeschieden. Die in reichlicher Menge gelösten Schleim- und Eiweifsstoffe waren also, entgegen der Ansicht von Magalhaes bei der Gewinnung des Cytisins recht hinderlich.

Das von mir schon früher erwähnte lästige Aufquellen der Cytisussamen beim Behandeln mit Wasser machte sich auch bei diesen Versuchen wieder bemerklich. Soltsien hat dasselbe auch beobachtet, als er Cytisussamen mit verdünntem Ammoniak behandelte. Derselbe fand ferner, dafs durch sehr langes Lagern die Samen des Goldregens die Keimfähigkeit und (wohl mit dieser) die Fähigkeit, stark aufzuquellen, verlieren.

Vielleicht läfst sich aus dieser Mitteilung Soltsiens erklären, dafs Magalhaes „weder ein derartiges, noch überhaupt ein nennenswertes Aufquellen der Samen“ beobachtete, obwohl er reichlich über zwei Zentner des Goldregensamens verarbeitete.

Noch weit unangenehmer gestaltete sich das Arbeiten bei dem Extrahieren mit reinem Wasser. Bereits am dritten Tage befand sich die ganze Masse in Gährung. Es wurden ca. 40 Proz. der Samen extrahiert. Die Emulsionsbildung beim Ausschütteln mit dem Chloroform machte sich ebenfalls in erhöhtem Mafse geltend.

Es sei hier gleich bemerkt, dafs ich dieselben Erfahrungen auch bei der Verarbeitung der Ulexsamen gemacht habe.

Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche scheint mir der Beweis erbracht zu sein, dafs die von mir verarbeiteten Cytisussamen nur $1\frac{1}{2}$ Proz. und nicht mehr Alkaloid enthielten, und dafs die Angabe von v. Buchka und Magalhaes, sie hätten eine Ausbeute von 3 Proz. Cytisin erzielt, nur durch die Annahme erklärt werden kann, dafs der Gehalt der Cytisussamen an Base innerhalb weiter Grenzen schwanken kann.

Ein ähnlicher Einfluſs von Standort, Vegetationsperiode u. s. w. auf den Alkaloidgehalt von Vegetabilien ist ja auch anderweitig bekannt. So hat z. B. W. Schütte[1]) denselben für die Belladonna nachgewiesen.

Fast möchte man freilich zu der Vermutung neigen, daſs jene Angabe von v. Buchka und Magalhaes auf einem Irrtume beruht, wenn man erwägt, daſs Herr Magalhaes einerseits angiebt, reichlich über zwei Zentner Cytisussamen verarbeitet zu haben, er also auch im Besitze von reichlich drei Kilo Cytisin sein muſste, andererseits aber sich genötigt[2]) sah, „Untersuchungen abzubrechen, welche vielleicht einen weiteren Einblick in die Konstitution des Cytisins gestattet hätten.“ Und doch hätte die Wiederholung dieses Versuches nur fünfzig Gramm „von dem kostbaren Material“ verlangt.

Cytisinbestimmungen in verschiedenen Teilen von *Cytisus Laburnum*.

Einerseits um die Jodeosin-Methode[3]) weiter zu prüfen, andererseits um den Einfluſs der Vegetationsperiode auf den Cytisingehalt des Goldregens festzustellen, wurden Blätter, Blüten und Früchte von *Cytisus Laburnum* der Titration unterworfen. Die Vegetabilien wurden getrocknet, gepulvert, mit dem gleichen Gewicht Ätzkalkpulver und soviel Wasser gemischt, daſs ein dicker Brei entstand und dieser im Wasserbade getrocknet. Die zerriebene Mischung wurde sodann im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform extrahirt. Im übrigen wurde in analoger Weise verfahren, wie l. c. bei *Extractum Strychni* angegeben ist.

1 ccm $^1/_{100}$ Norm. Säure = 0,0019 g Cytisin.

1. 36 g Blütentrauben von *Cytisus Laburnum* lieferten 6,3 g trockne Substanz. Das daraus gewonnene Alkaloid erforderte zur Sättigung 6 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Schwefelsäure = 0,18 Proz.
2. 80 g Blättter lieferten 22 g trockne Blätter. 10 g des Bätterpulvers lieferten soviel Alkaloid, als durch 17 ccm $^1/_{100}$ Norm.-H_2SO_4 gesättigt wurde. Die Blätter enthielten daher 0,323 Proz.
3. 50 g unreife Fruchtstände (gesammelt am 14. Juni 1892), lieferten 8,1 g Trockensubstanz. Das Alkaloïd derselben sättigte 27,5 ccm $^1/_{100}$ Norm. H_2SO_4 = 0,645 Proz.

---

[1]) Arch. Pharm. 229, 492.
[2]) Dissertation, pag. 42.
[3]) Apotheker-Ztg. 1892, 435.

4. 108 g unreife Fruchtstände (gesammelt am 5. Juli 1892) lieferten 24,5 g trockne Früchte. 10 g des Pulvers erforderten 22,6 ccm $^1/_{100}$ H_2SO_4 zur Neutralisation des Alkaloïds = 0,429 Proz.
5. 115 g unreife Fruchtstände (gesammelt am 24. Juli 1892), lieferten 31 g trockne Früchte. 10 g des Pulvers enthielten soviel Alkaloïd, als 40 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Schwefelsäure zu sättigen vermochten = 0,76 Proz.
6. Die noch unreifen, von den Samen befreiten Hülsen (gesammelt den 12. August 1892), enthalten verhältnismäfsig wenig Alkaloïd. 10 g des Pulvers verbrauchten zur Bindung des Cytisins 8,4 ccm $^1/_{100}$ H_2SO_4 = 0,16 Proz.
7. 10 g gepulverter reifer Samen (der Sammlung des hiesigen botanischen Instituts entnommen,) lieferten soviel Alkaloïd, als von 88,1 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Schwefelsäure gesättigt wurde = 1,674 Proz.

Die vorstehenden Prozentzahlen beziehen sich auf getrocknete Substanz. Aus lufttrockenem Cytisussamen habe ich wiederholt, wie aus vorstehendem ersichtlich ist, bei der Darstellung des Alkaloids eine Ausbeute von ca. 1,5 Proz. erzielt, eine Zahl, die mit der oben angeführten quantitativen Bestimmung in guter Übereinstimmung steht.

Es ist interessant, dafs der Alkaloïdgehalt der Früchte im Verlaufe der Reife zunächst ab, darauf wieder zunimmt. Es mufs jedoch dahingestellt bleiben, ob diese Verminderung nicht nur eine scheinbare, durch das rapide Wachstum der Früchte bedingte ist, oder ob thatsächlich während des Reifeprozesses zeitweilig ein Teil des Alkaloids verbraucht wird.

Gerrard und Symons erwähnen, dafs sie aus den mittels Chloroform von Ulexin befreiten Ulexextraktlösungen durch Ausschütteln mit Äther ein von Ulexin verschiedenes Alkaloïd erhalten hätten. Ich wiederholte daher gelegentlich der Darstellung des Ulexins diesen Versuch. Indessen hinterliefs der Äther nach dem Abdestillieren nur so wenig Rückstand, dafs von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen werden mufste.

Dagegen gelang es mir, aus den von Cytisin befreiten Cytisusextraktlösungen, Cholin zu gewinnen. Die Laugen wurden zu diesem Zwecke zur Extraktdicke eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Alkohollösung wieder eingetrocknet und der Rückstand nochmals mit absolutem Alkohol ausgezogen. Diese absolut alkoholische Lösung gab mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, der sich bei mehrtägigem

Stehen noch weiter vermehrte. Derselbe wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelquecksilber zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug abermals mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Das so erhaltene Cholinquecksilberchlorid wurde wiederum mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das von Schwefelwasserstoff befreite farblose Filtrat in das Platinsalz verwandelt. Zur weiteren Reinigung wurde das Platinsalz nochmals mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat wurde mit Platinchlorid versetzt, das Doppelsalz mit Alkohol gefällt und aus Wasser umkrystallisiert. Es resultirte nunmehr in der charakteristischen Form des Cholinplatinchlorids. Den Schmelzpunkt der Krystalle fand ich bei 238° liegend. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen.

0,1762 g Substanz lieferten 0,0560 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $[(CH_3)_3N\,C_2H_5O.Cl]_2PtCl_4$
Pt = 31,78 Proz.	31,60 Proz.

Der Versuch, Betaïn und Asparagin in den Cytisusfrüchten nachzuweisen, führte bisher noch nicht zu einem positiven Ergebnis.

Eigenschaften und Zusammensetzung des Cytisins.

Die in vorstehend beschriebener Weise gewonnenen Chloroformausschüttelungen hinterlassen nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels das Cytisin in Form einer strahlig krystallinischen, noch ziemlich stark gefärbten Masse. Ein wesentlicher Einfluſs der Darstellungsmethode auf die Reinheit des erhaltenen Produktes konnte nicht konstatirt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde das Alkaloïd in groſsen, farblosen, geruchlosen, wasserfreien prismatischen Krystallen erhalten. Aus der mit Äther überschichteten Lösung des Alkaloïds in Chloroform, gewann ich dasselbe in Nadeln, welche oft wetzsteinartig gekrümmte Flächen aufwiesen und 5 cm und mehr lang waren. Handelt es sich darum, kleinere Mengen Cytisin zu reinigen, so dürfte Ligroïn als Lösungsmittel den Vorzug verdienen. In der Siedehitze löst dieses von den Färbestoffen so gut wie gar nichts auf und scheidet die Base beim Erkalten in Form von farblosen Nädelchen ab.

Im luftverdünnten Raume läfst es sich sublimieren.

Den Schmelzpunkt des Cytisins ermittelte ich als bei 152—153° (uncorr.) liegend.

Husemann und Marmé gaben denselben zu 152° unkorrigiert und zu 154,5° korrigiert an. V. d. Moer fand 150—151,5° (nicht korrigiert);[1]) v. Buchka und Magalhaes endlich geben denselben in ihrer ersten Abhandlung zu 156° (unkorrigiert) an und verbessern diese „versehentliche" Angabe später in 152—153°. Was die Löslichkeit des Cytisins anlangt, so wird dasselbe von Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther sehr leicht aufgenommen; weniger leicht löslich ist die Base in Benzol[2]), Amylalkohol, Aceton und käuflichem Äther. Ebenso löst sie sich in siedendem Ligroïn. In kaltem Ligroïn ist Cytisin fast unlöslich; Petroläther, Schwefelkohlenstoff und reiner Äther lösen es nicht auf.

Die Angabe von v. d. Moer, daſs das Cytisin bei längerem Aufbewahren an feuchter Luft gelb bis braun wird und zerfliefst, muſs ich, entgegen der Behauptung von Magalhaes, bestätigen. Letzterer sagt, das Cytisin wäre „an der Luft keineswegs zerfliefslich."

Die Lösung des Cytisins dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links; dieselbe Eigenschaft zeigen auch die Salze des Cytisins. Das optische Drehungsvermögen der Base und ihres Nitrates ist bereits von v. d. Moer bestimmt worden. Derselbe macht darüber die folgenden Angaben, welche sich auf Natriumlicht beziehen und mit Hülfe eines Laurent'schen Halbschattenapparates bestimmt sind:

Lösungsmittel:	$[\alpha]$ D	c	l	t	α
Cytisin in Wasser . .	— 120°	2	2	12° C.	—4°48′
Alkohol von 90 V. P. .	— 100°25′	2	2	12° C.	—4° 1′
Chloroform	— 65°25′	2	2	12° C.	—2°37′
Cytisinnitrat . . .	— 90°10′	5	2	11° C.	—9° 1′
in Wasser . . .	— 89°20′	2,5	2	11° C.	—4°28′

Ich fand für Cytisin aus Cytisus:

1,9908 g in 100 g Wasser, t = 17° C. sp. Gew. = 1,0046

$$_{\alpha}D = -4^{\circ}47'$$

[1]) In der Arch. Pharm. 229, 67 gegebenen Zusammenstellung der Eigenschaften von Cytisin und Ulexin giebt v. d. Moer den Schmelzpunkt des Cytisins zu 152—152,5° an.

[2]) Magalhaes bezeichnet das Cytisin als sehr leicht löslich in Benzol; nach v. d. Moer's Bestimmungen löst Benzol bei 15° nur 1,6 Proz. Cytisin.

Daraus berechnet sich $[\alpha]\,D = -119^0\,57'$.

Krystallisiertes Cytisinnitrat lieferte folgende Daten:

1,9848 g in 100 g Wasser, $t = 17^0$ C, sp. Gew. = 1,0075.

$$\alpha D = -3^0\,18',$$

woraus sich $[\alpha]D = -82^0\,37'$ ergiebt.

Das Cytisin ist eine zweisäurige Base, es vermag sich mit einem und zwei Molekülen einer einbasischen Säure zu gut charakterisierten, meist prächtig krystallisierenden Salzen zu vereinigen. Das Cytisinmolekül enthält zwei Stickstoffatome, deren eines in sekundärer Bindung vorhanden ist, wie weiter unten ausführlicher erörtert werden soll. Die Bindungsweise des zweiten Stickstoffatoms ist zur Zeit noch nicht mit Sicherheit bekannt. Das Vorhandensein einer Methoxylgruppe konnte mit Hülfe der Methode von Zeisel[1]) nicht konstatiert werden. Ferner liefert das Cytisin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre kein Chlormethyl. Aus dem Rohrinhalt konnte vielmehr das Cytisin unverändert wiedergewonnen werden. Auch diese Reaktion spricht für die Abwesenheit von Methoxyl. Bei den Reduktionsversuchen, welche ich anstellte, konnte bisher ein greifbares Produkt nicht erzielt werden. Die Oxydationsversuche sind ebenfalls noch nicht abgeschlossen. Ich werde darüber später berichten. Hier sei vorläufig nur mitgeteilt, dafs das Cytisin, wenn man es in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydiert, Stickstoff in Form von Ammoniak abspaltet. Ein wesentlicher Teil des Cytisins entzieht sich dabei der Oxydation und kann durch Ausschütteln mittels Chloroform unverändert wiedergewonnen werden. Um die bei dieser Reaktion auftretende flüchtige Base, welche sich schon durch ihren Geruch als Ammoniak kennzeichnete, näher als solches zu charakterisieren, wurde dieselbe mit Hülfe eines Wasserstoffstromes in verdünnte Salzsäure geleitet und in das Platindoppelsalz verwandelt.

Bei der Analyse lieferten 0,6426 g desselben 0,2828 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
Pt. = 44,00 Proz.	43,85 Proz.

Das Verhalten des Cytisins zu den allgemeinen Alkaloidreagentien ist bereits von Husemann und Marmé untersucht worden. Ich habe den Angaben jener Forscher nur noch hinzuzufügen, dafs das

[1]) Monatshefte f. Chem. 1885, 989.

empfindlichste Reagens auf Cytisin oder dessen Salze Kaliumwismuthjodid ist, welches damit einen braunroten Niederschlag liefert.

Eine spezielle Reaktion für Cytisin verdanken wir v. d. Moer. Übergiefst man das freie Alkaloïd oder eines seiner Salze mit einer Lösung eines Ferrisalzes, so entsteht eine blutrote Färbung, welche bereits von Husemann und Marmé beobachtet wurde. Diese Färbung verschwindet beim Verdünnen mit Wasser oder beim Ansäuern wieder. Fügt man aber der blutrot gefärbten Lösung einige Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu, so verschwindet die Farbe ebenfalls, um alsbald bei Erwärmung auf dem Wasserbade sich in blau zu verwandeln. Indessen darf man nur sehr gelinde erwärmen, anderntfalls verschwindet die Blaufärbung wieder oder bleibt gar ganz aus. Ich mufs mich daher Magalhaes' Urteil über diese v. d. Moer'sche Cytisinreaktion anschliefsen, dafs diese Reaktion nicht sehr scharf ist.

Magalhaes giebt daher noch folgende Reaktion an. Wird eine Lösung des Cytisins in konzentrierter Schwefelsäure mit Thymol versetzt, so bleibt dieselbe zunächst unverändert, färbt sich aber beim Erwärmen allmählig gelb, dann rot, und nimmt zuletzt eine intensiv bordeauxrote Farbe an. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung wieder. Diese Reaktion ist für die Erkennung des Cytisins völlig unbrauchbar, denn sie dürfte kaum von derjenigen unterschieden werden können, welche Thymol und Schwefelsäure ohne Zusatz von Cytisin liefern.

Das Cytisin ist krystallwasserfrei. Bei 100° erhitzt, erleidet es keinen Gewichtsverlust. Die Elementar-Analyse des Cytisins lieferte folgende Daten:

I. 0,2048 g Cytisin gaben 0,5196 g CO_2 und 0,1436 g H_2O
II. 0,2094 g „ „ 0,5346 g CO_2 „ 0,1425 g H_2O
III. 0,2576 g „ „ 0,6582 g CO_2 „ 0,1775 g H_2O
IV. 0,4016 g „ lieferten 52 ccm feuchten Stickstoff bei 16,6° und 744,5 mm Barometerstand.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{11}H_{14}N_2O$
C =	69,23	69,62	69,68	—	69,47 Proz.
H =	7,79	7,55	7,69	—	7,36 „
N =	—	—	—	14,73	14,73 „

Diese Analysen bestätigen mithin die Richtigkeit der bereits früher aus den Analysen der Gold- und Platinsalze von mir abge-

leiteten Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für das Cytisin. Die später zu erwähnenden Molekular-Gewichts-Bestimmungen, welche ich mit dem Alkaloïde ausführte, stehen mit diesen Ergebnissen in schönstem Einklange.

Dagegen ist es mir unerklärlich, wie Husemann und Marmé sowohl bei der Analyse des Cytisins selbst, als auch mehrerer Salze desselben zu so abweichenden Resultaten gelangen konnten, dafs sie für die Base die Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ aufstellten. Die Unrichtigkeit dieser Formel steht aufser allem Zweifel. Dasselbe gilt für die von v. d. Moer aufgestellte Formel $C_{11}H_{16}N_2O$. v. d. Moer leitete dieselbe aus folgenden Analysen-Resultaten ab:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	
C =	69,123	68,449	69,691	68,946	—	—	—	Proz.
H =	8,908	7,126	8,649	8,400	—	—	—	„
N =	—	—	—	—	14,21	14,52	14,68	„

Berechnet werden für:

	$C_{11}H_{14}N_2O$	$C_{11}H_{16}N_2O$
C =	69,47	68,75 Proz.
H =	7,36	8,33 „
N =	14,73	14,58 „

Wie ersichtlich, verlangt die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für den Kohlenstoff 0,7 Proz. mehr, für den Wasserstoff dagegen 1 Proz. weniger als die Formel $C_{11}H_{16}N_2O$. Sorgfältig ausgeführte Analysen des Cytisins müssen daher mit Notwendigkeit die Entscheidung liefern, ob die erstere Formel richtig ist, oder ob das Molekül der Base zwei Wasserstoff-Atome mehr enthält, als ich annahm. Nun zeigen aber die von v. d. Moer erhaltenen Prozentzahlen für den Kohlenstoff zwischen II. (68,449) und III. (69,691) eine Differenz von 1,2 Proz., für den Wasserstoff zwischen I. (8,908) und II. (7,126) eine Differenz von 1,7 Proz. Solche Zahlen lassen sich naturgemäfs zur Entscheidung zwischen der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ und $C_{11}H_{16}N_2O$ nicht verwerten. Dieselben beweisen entweder die Unreinheit[1]) der von v. d. Moer zur Verbrennung verwendeten Substanz, oder die Mangelhaftigkeit der betreffenden Analysen.

Nachdem v. d. Moer am Schlusse seiner Dissertation[2]) erklärt

[1]) Für diese Annahme spricht auch die von v. d. Moer angegebene Beobachtung, dafs beim Erhitzen von Cytisin mit Kalilauge der Geruch des Trimethylamins wahrnehmbar sei.

[2]) Arch. Pharm. 229, 68.

hatte, dafs den von mir gegebenen Ziffern zunächst kein allzu grofser Wert beizulegen sei, weil ich dasselbe Alkaloïd in der Platinadoppelverbindung als zweisäurige Basis, in der Golddoppelverbindung als einsäurige Basis annähme, hat er mich nach zwei weiteren von mir veröffentlichten Abhandlungen wiederum anzugreifen versucht.[3]) Der erstere dieser beiden Aufsätze v. d. Moer's behandelt im wesentlichen die Frage nach der Formel des Cytisins, auf den zweiten werde ich gelegentlich der Besprechung der Identität des Cytisins mit dem Ulexin zurückkommen. Eine sofortige Beantwortung dieser Angriffe erschien mir überflüssig, da dieselben neue Tatsachen nicht bringen und aufserdem in einer derartig gehässigen Form abgefafst sind, wie sie in wissenschaftlichen Diskussionen nicht üblich ist. Ich begnüge mich daher, Herrn v. d. Moer zu erklären, dafs die seiner Meinung nach „schwerlich zur Entscheidung zu bringende Frage über den Unterschied von H_2" bereits durch meine Elementaranalysen des Cytisins entschieden ist und zwar zu Gunsten der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$, sowie, dafs die von v. d. Moer angezogenen Brom-, Jod- und Platinbestimmungen zum Zweck der Unterscheidung zwischen den beiden fraglichen Formeln nicht brauchbar sind. Es berechnet sich nämlich für

	$C_{11}H_{14}N_2O$	$C_{11}H_{16}N_2O$
für das Hydrobromid Br	= 29,52	29,30 Proz.
„ „ Hydrojodid J . .	= 39,93	39,68 „
„ „ Chloroplatinat Pt	= 32,44	32,33 „

In allen drei Fällen liegen die Differenzen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Im übrigen verzichte ich darauf, Herrn v. d. Moer auf die persönlich gegen mich gerichteten Angriffe (ich hätte l'art de grouper les chiffres angewandt und ähnliches) zu antworten.

Nachdem ich nachgewiesen hatte, dafs sich aus den analytischen Daten die atomistische Verhältnisformel $C_{11}H_{14}N_2O$ für das Cytisin berechnet, blieb nach der Beweis zu führen, dafs dieser Ausdruck und nicht ein Multiplum desselben, gleichzeitig die Molekularformel des Alkaloïds darstellt. Zu diesem Zwecke führte ich einige Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Methode von Raoult aus und zwar im Beckmannschen Apparate. Als Lösungsmittel verwendete ich Wasser. Ich erhielt dabei die folgenden Daten:

[3]) Apotheker-Zeitung 1891, 180 und 609.

Angew. Substanz	Angew. Lösungsm.	Depression
0,2118 g	15,101 g	0,14°
0,3870 g	15,101 g	0,25°

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Molekulargewicht des Cytisins zu 189,3 bezüglich zu 193,7.

Zu ähnlichen Ergebnissen hatten auch die von v. d. Moer unter Anwendung des Eykmannschen Apparates mit in Urethan gelöstem Cytisin geführt. Derselbe giebt an:

Angew. Substanz	Angew. Lösungsm.	Depression
0,1925	12,01	0,403
0,3227	12,01	0,674

Diese Daten würden zu dem Molekulargewicht 199,5 bezüglich 198,5 führen.

Die Resultate der angeführten Bestimmungen stehen mit der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ in genügender Übereinstimmung.

Salze des Cytisins.

Das Cytisin vermag, wie schon oben erwähnt, zwei Reihen von Salzen zu bilden, von welchen ich die folgenden dargestellt habe.

Einfach salzsaures Cytisin.

$C_{11}H_{14}N_2O.\ HCl+H_2O.$

Das Salz ist bereits von Magalhaes beschrieben und von Tornquist krystallographisch untersucht worden. Aus der Lösung des Alkaloïdes in Chloroform durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas dargestellt, bildet es ein weifses, amorphes Pulver. Aus Alkohol von 90 Proz. krystallisiert es in durchsichtigen, schwach gelblichen Krystallen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das Salz lieferte folgende analytische Daten:

0,6612 g des Salzes erforderten zur Titration 27,2 ccm $^1/_{10}$ Norm. Silberlösung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$. $HCl+H_2O$.
Cl. = 14,60 Proz.	14,51 Proz.

Zweifach salzsaures Cytisin.

$C_{11}H_{14}N_2O$. $2HCl+3H_2O$.

Das zweifach salzsaure Cytisin scheidet sich aus der sehr konzentrierten, stark salzsauren Lösung des Cytisins in grofsen, farblosen, durchsichtigen Krystallen aus. Es kann durch Lösen in Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, und Stellen über Ätzkalk umkrystallisiert werden. Das Salz ist luftbeständig. Bei längerem Aufbewahren über Ätzkalk verwittert es jedoch und nimmt eine porzellanartige Beschaffenheit an.

Eine von dem Salze ausgeführte Chlorbestimmung führte zu folgenden Zahlen:

0,5072 g des Salzes erforderten 31,9 ccm $^1/_{10}$ Norm. Silberlösung zur Titration.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$. $2HCl+3H_2O$:
Cl = 22,32 Proz.	22,39 Proz.

Das Krystallwasser läfst sich in diesem Salze nicht direkt bestimmen, da beim Erwärmen Salzsäure abgespalten wird. Es sei noch bemerkt, dafs v. Buchka und Magalhaes in dem zweifach salzsauren Cytisin die Existenz von $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser annehmen. Tornquist hat auch von diesem Salze die Krystallform bestimmt.

Einfach bromwasserstoffsaures Cytisin.

$C_{11}H_{14}N_2O$. $HBr+H_2O$.

Das Salz wurde dargestellt durch Neutralisieren einer konzentrierten wässerigen Lösung des Cytisins mit 25prozentiger Bromwasserstoffsäure. Durch Zusatz von absolutem Alkohol und Überschichten der Lösung mit Äther wurde es in farblosen, wasserfreien Nädelchen erhalten.

Die Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

0,3992 g des Salzes gaben 0,2740 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$. HBr.
Br = 29,20 Proz.	29,52 Proz.

Läfst man die wässerige Lösung des Salzes über Ätzkalk verdunsten, so scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, schwach

gelblich gefärbten Krystallen von Bittersalzform aus, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten. Ich ermittelte davon folgende analytische Daten:

0.8812 g des Salzes verloren beim Trocknen bei 100° 0,0550 g H_2O.
0,8262 g des getrockneten Salzes erforden zur Titration 30,5 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Silberlösung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O.HBr + H_2O$
$H_2O = 6{,}67$ Proz.	6,23 Proz.
	für $C_{11}H_{14}N_2O.HBr$.
$Br = 29{,}54$ Proz.	29,52 Proz.

Einfach jodwasserstoffsaures Cytisin,
$C_{11}H_{14}N_2O.HJ + H_2O$,

stellte ich durch Sättigen einer konzentrierten, wässerigen Cytisinlösung mit farbloser, etwa 10 prozentiger Jodwasserstoffsäure dar. Nach Zusatz von absolutem Alkohol hatten sich am anderen Tage grofse, harte Krystalle von braunroter Farbe ausgeschieden. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Hülfe von Schwefelwasserstoff entfärbt, der Schwefelwasserstoff mittels Kohlensäure verjagt und die noch etwas gelblich gefärbte Lösung über Ätzkalk verdunstet. Das Hydrojodid schied sich nunmehr in wohlausgebildeten weingelben Prismen aus. Es enthält ebenso, wie das Hydrobromid, ein Molekül Krystallwasser. Die Analyse des Salzes gab folgendes Resultat:

0,2362 g des Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0119 g H_2O.
0,2243 g des getrockneten Salzes lieferten 0,1646 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O;HJ + H_2O$:
$H_2O = 5{,}30$ Proz.	5,35 Proz.
	für $C_{11}H_{14}N_2O.HJ$.
$J = 39{,}65$ Proz.	39,93 Proz.

Cytisinnitrat,
$C_{11}H_{14}N_2O, HNO_3 + H_2O$,

wurde in der bereits von Husemann und Marmé angegebenen Weise dargestellt. Aus Wasser erhielt ich das Salz zwar in grofsen harten, wohlausgebildeten Krystallen, aber dieselben besafsen noch eine schwach gelbliche Farbe. Zur Analyse wurden dieselben daher durch Überschichten der verdünnt alkoholischen Lösung mit Äther nochmals umkrystallisiert und so vollkommen farblos in dünnen, oft bis fingerlangen Nadeln oder Blättchen erhalten. Messungen der

Krystallform des Cytisinnitrats sind ausgeführt von Fr. Schalch[1]), von L. Calderon[2]) und von A. Tornquist[3]).

Das Salz lieferte nachstehende Analysenresultate:

0,6298 g Cytisinnitrat verloren bei 95° bis 100° getrocknet 0,0430 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O \cdot HNO_3 + H_2O$
$H_2O = 6{,}84$ Proz.	6,62 Proz.

I. 0,2078 g des trockenen Salzes lieferten bei der Verbrennung 0,4003 g CO_2 und 0,1202 g H_2O.

II. 0,1248 g desselben Salzes ergaben 0,2398 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{11}H_{14}N_2O \cdot HNO_3$
$C = 52{,}50$;	52,40 Proz.	52,17 Proz.
$H = 6{,}42$;	6,42 „	5,92 „

Einfach schwefelsaures Cytisin.

$(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4 + H_2O$.

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es konnte aus diesem Lösungsmittel nicht in brauchbaren Krystallen erhalten werden. Durch Äther wurde es aus der alkoholischen Lösung in Form feiner weifser Nädelchen ausgeschieden. Während die übrigen bisher beschriebenen Salze des Cytisins luftbeständig sind, ist das Sulfat etwas hygroskopisch. Daher fiel die Wasserbestimmung etwas zu hoch aus. Die bei der Analyse des Cytisinsulfates gewonnenen Resultate sind folgende:

0,7398 g Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0,0366 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4 + H_2O$
$H_2O = 4{,}94$ Proz.	3,62 Proz.

0,7032 g der getrockneten Substanz lieferten 0,3448 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4$
$SO_3 = 16{,}83$ Proz.	16,73 Proz.

Platindoppelsalze des Cytisins.

Ebenso, wie das Cytisin im Stande ist, zwei salzsaure Salze zu bilden, vermag es sich auch mit Platinchlorid in zwei Verhältnissen zu vereinigen.

---

[1]) Neues Jahrb. f. Pharm. XXXI, 200.
[2]) Jahresber. 1880, 370. Das. aus Zeitschr. Kryst. 4, 232.
[3]) Dissert. von Magalhaes, Göttingen 1891, pag. 30.

Monocytisinplatinchlorid,

$C_{11}H_{14}N_2O.H_2PtCl_6 + 2^1/_2 H_2O$

entsteht, wenn man die stark salzsaure Cytisinlösung mit Platinchloridchlorwasserstoff versetzt. Aus der ziemlich stark konzentrierten Lösung scheidet es sich in Form schöner, goldgelber Nadeln aus. Zur Reinigung wird es aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Es ist in Wasser, besonders in der Wärme, leicht löslich. Läfst man die wässerige Lösung des Salzes freiwillig verdunsten, so gelingt es leicht, mehrere Zoll lange Krystalle von der Dicke eines Strickstockes zu erhalten, welche eine gelbbraune Farbe besitzen und oft zu Zwillingen verwachsen sind. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Platinsalz ohne vorher zu schmelzen. Die Analyse des Salzes ergab Folgendes:

I. 0.9416 g des Salzes verloren bei 100° getrocknet 0,0642 g H_2O.
II. 0,4958 g „ „ „ „ „ „ 0,0338 g „
III. 1,0890 g „ „ „ „ „ „ 0,0740 g „
IV. 0,8774 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,2842 g Pt.
V. 0,4620 g „ „ „ „ „ „ 0,1500 g „
VI. 0,2662 g „ „ „ „ „ „ 0,2158 g CO_2
und 0,0683 g H_2O
VII. 0,3660 g „ „ „ „ „ „ 0,3012 g CO_2
und 0,0940 g H_2O. Im Schiffchen verblieben 0,1188 g Pt
VIII. 0,2180 g der bei 100° getrockneten Substanz erforderten, bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zur Sättigung des erzeugten Ammoniaks 7,6 ccm $^1/_{10}$ Norm. HCl
IX. 0,1702 derselben Substanz erforderten 5,9 ccm $^1/_{10}$ Norm. HCl

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{14}N_2O.H_2PtCl_6+2^1/_2H_2O$
H_2O =	6,92;	6,82;	6,88 Proz.	6,98 Proz.

	Gefunden:						Berechnet für
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	$C_{11}H_{14}N_2O.H_2PtCl_6$
C =	—	—	22,10;	22,44.	—	—	22,01 Proz.
H =	—	—	2,85;	2,85.	—	—	2,66 „
Pt =	32,40;	32,46	—	32,45.	—	—	32,44 „
N =	—	—	—	—	4,87;	4,85.	4,67 „

Dicytisinplatinchlorid.

$(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Dieses Salz scheidet sich aus der Lösung des einfach salzsauren Cytisins auf Zusatz von Platinchloridlösung aus, wenn die Gegenwart überschüssiger Salzsäure möglichst vermieden wird. Es bildet kleine, rötlich gelbe, wasserfreie Kryställchen, welche in Wasser

ziemlich schwer löslich sind. Es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Eine Platinbestimmung führte zu folgendem Ergebnis:

0,2980 g des Salzes verloren bei 100° nicht an Gewicht und hinterliefsen beim Glühen 0,0730 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$
Pt = 24,79 Proz.	24,63 Proz.

Dasselbe Platinsalz, jedoch mit zwei Molekülen Krystallwasser, ist bereits von v. Buchka und Magalhaes beschrieben worden. Ob das von v. d. Moer analysierte Cytisinplatinchlorid krystallwasserhaltig war, ist aus des letzteren Arbeit nicht zu ersehen.

Cytisingoldchlorid.
$C_{11}H_{14}N_2O.\,HAuCl_4$.

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Cytisinhydrochlorid mit Goldchlorid, so scheidet sich obiges Goldsalz als ein zitronengelber Niederschlag ab. In kaltem Wasser ist das Goldsalz wenig löslich; in heifsem, salzsäurehaltigem Wasser löst es sich leichter und krystallisiert beim Erkalten dieser Lösung in Form kurzer, hakig gekrümmter, rotbrauner Nadeln. Es schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 212—213° (unkorrigiert). Krystallwasser enthält das Salz nicht.

Die Analyse des Goldsalzes ergab Folgendes:

0,2622 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0976 g Au.

0,1116 g desselben Salzes erforderten nach dem Glühen mit Natriumkarbonat 8,43 ccm $^1/_{10}$ Norm. Silberlösung und lieferten 0,1197 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O.\,HAuCl_4$
Au = 37,22 — Proz.	37,11 Proz.
Cl = 26,81; 26,53 „	26,81 „

Ob ein zweites Golddoppelsalz des Cytisins existiert, mufs ich einstweilen noch unentschieden lassen. Aus den Mutterlaugen des obigen Goldsalzes erhielt ich beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure wachsgelbe, durchscheinende Krystalle.

0,2912 g dieses bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1288 g Au. = 44,23 Proz. Für die Formel $C_{11}H_{14}N_2O.\,2\,HAuCl_4$ berechnen sich 45,21 Proz. Au. Vielleicht stellen diese Krystalle das zweite

Goldsalz des Cytisins dar, wenn auch noch nicht in völlig reinem Zustande.

Auch mit Zinkchlorid bildet das Cytisin ein schön krystallisierendes Doppelsalz, welches bereits von v. Buchka und Magalhaes beschrieben ist. Dieser Doppelverbindung kommt die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$, 2 H Cl. Zn Cl_2 zu.

Identität des Cytisins mit dem Ulexin.

Aus den Samen von *Ulex Europaeus* ist von A. W. Gerrard[1]) ein Alkaloïd dargestellt, welches von seinem Entdecker den Namen Ulexin erhielt. Einige Jahre später wurden von A. W. Gerrard und W. H. Symons[2]) eingehendere Mitteilungen über das Ulexin gemacht, sowie auf Grund der Analysen der freien Base, sowie des Platin- und Golddoppelsalzes derselben die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für das Alkaloïd aufgestellt. Die Identität dieses Ulexins mit dem Cytisin wurde zuerst von Kobert[3]) auf Grund physiologischer Untersuchungen vermutet, obwohl die bisher geltenden Formeln sowohl, als auch die Angaben über die sonstigen Eigenschaften beider Basen zu einem derartigen Schlusse nicht einluden. Mit dem Hinweise darauf wiesen die Entdecker des Ulexins Koberts Vermutung zurück.[4]) Indessen erschien die Möglichkeit dieser Identität, namentlich im Hinblick auf die nahe Verwandtschaft der Gattungen *Cytisus* und *Ulex* nicht von vornherein ausgeschlossen. Daher unternahm ich die eingehende vergleichende Untersuchung der beiden Basen und teilte bereits in meiner ersten Abhandlung über das Cytisin[5]) mit, dafs ich mit dieser Identitätsteststellung beschäftigt sei. Hierzu war es zunächst nötig, die Molekulargröfse und die Formel beider Alkaloïde genau festzustellen, sodann die physikalischen Eigenschaften der beiden Körper zu studieren, und diese Vergleiche auch auf Salze und andere wohlcharakterisierte Abkömmlinge beider Basen auszudehnen.

Noch vor der Veröffentlichung der von mir über diesen Gegenstand ausgeführten Untersuchungen erschien der schon mehrfach zitierte Auszug von Plugge aus der Dissertation v. d. Moer's[6]),

---

[1]) Pharm. J. Trans. 1886. (III). XVII. 101.
[2]) Ebenda, 1889. (III). XIX. 1029
[3]) Deutsche Mediz. Wochenschr. 1890. 406.
[4]) Pharm. J. Trans. 1890, XX. 1017.
[5]) Berichte XXIII. 3201.
[6]) Arch. Pharm. **229**, 48.

in welcher der letztere auch die Identität von Cytisin und Ulexin behauptet. Ich glaube völlig im Rechte zu sein, wenn ich jenem Teile der v. d. Moer'schen Arbeit die Beweiskraft abspreche und für mich das Verdienst in Anspruch nehme, diesen Beweis in exacter Weise geführt zu haben. Freilich hat v. d. Moer die Resultate seiner Untersuchungen, kombiniert mit denen der Herren Gerrard und Symons übersichtlich zusammengestellt. In dieser Tabelle[1]) ist aber unter Ulexin nur

1. der Schmelzpunkt,
2. unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther,
3. Platingehalt des Doppelsalzes,
4. wird gelb bis braun beim Stehen an der Luft,
5. Reaktion mit Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd

mit v. d. M. bezeichnet. v. d. Moer hat sich also anscheinend darauf beschränkt, diese fünf Punkte zu vergleichen. Von diesen ist aber noch die Schmelzpunktsbestimmung zu bemängeln, da v. d. Moer den Schmelzpunkt des Cytisins im Text zu 150—151,5°, in der Tabelle aber zu 152°, wie bei dem Ulexin angiebt.

Einer derartigen Beweisführung mangelt die nötige Schärfe. Sie verliert jeden Wert im Hinblick auf die beiden ersten Zeilen jener Tabelle v. d. Moer's, welche lauten:

	Cytisin:	Ulexin:
Molekulargewicht:	192. v. d. M.	190. Gerrard u. Symons.
Formel:	$C_{11}H_{16}N_2O$. v. d. M.	$C_{11}H_{14}N_2O$. G. u. S.

Körper mit verschiedenen Formeln können aber nicht identisch sein, daran ändert weder die Erkenntnis etwas, dafs solche Verbindungen in einer ganzen Reihe von Eigenschaften übereinstimmen, noch ein gegen die Person des wissenschaftlichen Gegners gerichteter Angriff, wie ihn Herr v. d. Moer[2]) gegen mich zu richten für passend gefunden hat, als ich, anknüpfend an obige Tabelle die Frage aussprach: „Wo bleibt da die Identität?“

Zur Darstellung des Ulexins verfuhr ich in derselben Weise, wie ich zuletzt das Cytisin gewann. Die grob gepulverten Ulexsamen wurden mit verdünntem Alkohol, welcher mit Essigsäure sauer gemacht war, durch Perkoliren ausgezogen, von den erhaltenen Tinkturen der Alkohol abdestilliert, das zurückbleibende Extrakt in

[1]) Arch. Pharm. **229**, 67.
[2]) Apoth.-Zeit. 1890, 609.

heifsem Wasser gelöst, die Lösung von dem ausgeschiedenen Harze und fetten Öle durch ein zuvor genäfstes Filter abfiltriert und das Filtrat mit essigsaurem Blei versetzt. Nach dem Absetzenlassen wurde abermals filtriert und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt — ein vorheriges Ausfällen des Bleiüberschusses ist hier sowohl, wie bei der Darstellung des Cytisins, überflüssig, da Versuche ergaben, dafs die durch eine derartige Behandlung bewirkte geringe Hellerfärbung der Flüssigkeit in keinem Verhältnis zur aufgewendeten Mühe steht und auf das Aussehen der gewonnenen Base ohne Einflufs ist. — Die alkalische Lösung wurde nun mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt, das Chloroform abdestilliert, und so die Base in Form einer schwach braun gefärbten, strahligkrystallinischen Masse erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol oder aus mit Äther überschichtetem Chloroform resultierte das Ulexin in farblosen Krystallen.

Die Ausbeute betrug fast 1 Proz. (36 g aus nicht ganz 4 k), wogegen Magalhaes nach seiner Methode nur $^1/_4$ Proz. erhielt.

Die Krystalle des Ulexins glichen denen des Cytisins in ihrem Äufseren und ihren Löslichkeitsverhältnissen vollständig.

In demselben Apparate gleichzeitig mit Cytisin erhitzt, verhielt sich das Ulexin genau wie das erstere Alkaloïd. Beide Basen schmolzen bei 152 bis 153°.

Ebenso wie das Cytisin erwies sich auch das Ulexin frei von Krystallwasser.

Bei der Verbrennung lieferten:

I. 0,2348 g Ulexin 0,5988 g CO_2 und 0,1586 g H_2O.
II. 0,2608 g „ 0,6668 g CO_2 und 0,1765 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{11}H_{14}N_2O$
C = 69,43;	69,70 Proz.	69,47 Proz.
H = 7,50;	7,51 „	7,36 „

Diese Resultate bestätigen somit die von Gerrard und Symons für das Ulexin aufgestellte Formel $C_{11}H_{14}N_2O$, lassen sich aber mit der von v. d. Moer angenommenen Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ nicht vereinbaren. Letztere beansprucht für C = 68,75 Proz.
H = 8,33 „

Die Molekulmargewichtsbestimung führte ich mit dem Ulexin, ebenso, wie mit dem Cytisin, im Beckmann'schen Apparate nach

Raoult's Methode aus. Als Lösungsmittel diente mir auch in diesem Falle Wasser. Die Bestimmung ergab folgende Werte:

Angew. Substanz.	Angew. Lösungsm.	Depression.
0,5106 g.	16,18 g.	0,31°

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht 192, eine Zahl, welche mit der von der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ erforderten in genügender Übereinstimmung steht.

Es ist mithin durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche erwiesen, dafs das Cytisin mit dem Ulexin dieselbe molekulare Zusammensetzung hat, sowie, dafs beide Basen denselben Schmelzpunkt besitzen und sich in ihrem Äufseren vollkommen gleichen.

Das Verhalten des Ulexins gegen den polarisierten Lichtstrahl stimmte ebenfalls mit dem des Cytisins überein. Ich fand für das Cytisin aus Ulex (Ulexin): 1,9898 g in 100 g Wasser; t = 12° C.; Spez. Gew. = 1,0051; α_D = —4° 56′.

Daraus findet man $[\alpha]_D$ = —123° 20′*)

Das krystallisierte Nitrat dieser Base lieferte folgende Daten: 1,9936 g in 100 g Wasser; t = 17° C.; Spez. Gew. = 1,0062;

$$\alpha_D = -3^\circ 19',$$

woraus sich $[\alpha]_D$ = —82° 40′ berechnet.

Die Übereinstimmung der beiden fraglichen Körper hinsichtlich aller ihrer Eigenschaften läfst sich ferner noch in ihren Salzen und sonstigen Derivaten verfolgen.

---

*) Herr v. d. Moer findet die Werte für $[\alpha]_D$, welche ich für Cytisin zu —119° 57′ und für Ulexin zu —123° 20′ bestimmte, nicht genügend übereinstimmend. Er übersieht aber dabei den Einfluſs der Temperatur und der Konzentration. Ferner mufs ein geringer Ablesungfehler von α_D bei einer nur etwa zweiprozentigen Lösung durch die bei der Berechnung von $[\alpha]_D$ vorzunehmende Multiplikation mit einem verhältnismäfsig grofsem Betrage zum Ausdruck kommen, ohne dafs solche Zahlen dadurch ihre Beweiskraft verlieren. Oder zweifelt v. d. Moer auch an der Identität des Harnzuckers mit der Glykose, weil Hoppe-Seyler (Zeitschr. analyt. Chem. **14**. 305.) für den ersteren $[\alpha]_D$ = 56,4°, für letzteren Hesse (Annal. d. Chem. u. Pharm. **176**, 102,) $[\alpha]_D$ = 51,67° und Soxhlet (J. prakt. Chem. (2). **21**, 253.) $[\alpha]_D$ = 52,85° ermittelte?

Übersättigt man die wässerige Lösnng des Ulexins mit Salzsäure, versetzt mit Platinchlorid im Überschufs, bringt zur Krystallisation und krystallisiert das erhaltene Platindoppelsalz aus salzsäurehaltigem Wasser um, so erhält man ein in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisierendes Platinsalz. Beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge erhält man gröfsere Krystalle. Beide gleichen den Krystallen der entsprechenden Cytisinverbindung. Beim Erhitzen zersetzen sie sich ohne vorher zu schmelzen. Sie besitzen die Formel: $C_{11}H_{14}N_2O.\ H_2PtCl_6 + 2^1/_2\ H_2O$, denn die Analyse lieferte die folgenden Werte:

I. 0,6292 g des Platindoppelsalzes verloren, bei 100° getrocknet, 0,0426 g H_2O.
II. 0.5656 g desselben lieferten 0,0386 g H_2O.
III. 0,7339 g „ „ 0,0497 g H_2O.

Gefunden:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{11}H_{14}N_2O.\ H_2PtCl_6 + 2^1/_2\ H_2O$
H_2O = 6,77;	6,82;	6,77.	6,98 Proz.

I. 0,5270 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1704 g Pt.
II. 0,6842 g „ „ 100° „ „ „ 0,2208 g Pt.
III. 0,5826 g „ „ 100° „ „ „ bei der Verbrennung 0,4756 g CO_2 und 0,1444 g H_2O. Im Schiffchen verblieben 0,1898 g Pt.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III	$C_{11}H_{14}N_2O\ H_2PtCl_6$
C =	—	—	22,26 Proz.	22,01 Proz.
H =	—	—	2,75 „	2,66 „
Pt =	32,33	32,27	32,57 „	32,44 „

Das zweite Platindoppelsalz des Ulexins, $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$, ist sowohl von Gerrard und Symons, als auch von v. d. Moer dargestellt worden.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$
von G. u. S.	Pt = 24,81 24,44 Proz.	Pt = 24,68 Proz.
„ v. d. M.	Pt = 24,55 Proz.	

Das Ulexin ist folglich, ebenso wie das Cytisin, im Stande, zwei Reihen von Salzen zu bilden, als deren Repräsentanten die beiden Platindoppelsalze dienen mögen.

Das Ulexingoldchlorid, $C_{11}H_{14}N_2O.\ HAuCl_4$ bildet, wie das Cytisingoldchlorid dargestellt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, rotbraune, hakig gekrümmte Nädelchen, welche frei von Krystallwasser sind und bei 212—213° unter starkem Auf-

schäumen schmelzen. Magalhaes[1]) fand bei dem, nach seiner eigenen Angabe vermutlich noch nicht ganz reinem Goldsalze 205° als Schmelzpunkt des Ulexingoldchlorids.

Eine Goldbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3130 g des Golddoppelsalzes hinterliefsen beim Glühen 0,1168 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$. $HAuCl_4$
Au = 37,31 Proz.	37,11 Proz.

Das Ulexinnitrat, $C_{11}H_{14}N_2O$. HNO_3+H_2O, bildete, wie das analoge Cytisinsalz gewonnen, farblose Nadeln. Die Analyse des Salzes ergab folgende Daten:

0,9822 g des Salzes verloren, bei 95° getrocknet, 0,0672 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$. HNO_3+H_2O
H_2O = 6,84 Proz.	6,62 Proz.

Das getrocknete Salz lieferte bei der Verbrennung aus

I. 0,1607 g Substanz 0,3093 g CO_2 und 0,0912 g H_2O.
II. 0,1689 g Substanz 0,3244 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für
I.	II.	$C_{11}H_{14}N_2O$ HNO_3
C = 52,52	52,32 Proz.	52,17 Proz.
H = 6,30	6,24 „	5,92 „

Nach der Angabe von Magalhaes bildet Cytisin mit Brom bromwasserstoffsaures Dibromcytisin, wogegen das Ulexin nach Gerrard und Symons Tribromulexin liefert. Diese scheinbare Differenz beruht lediglich auf einer irrtümlichen Deutung der von Gerrard und Symons erhaltenen analytischen Daten. Ersterer fand in dem Cytisinderivat 55,78 Proz. Brom, die letzteren in der aus Ulexin dargestellten Verbindung 55,41 Proz. Brom.

Aufser der oben besprochenen Differenz in den Schmelzpunkten der Golddoppelsalze und in der Auffassung der Bromderivate besteht nach Magalhaes noch in den Acetylderivaten und Jodmethylaten ein Unterschied zwischen Cytisin und Ulexin. Er beobachtete, dafs Acetylulexin bei 202—204°, Acetylcytisin bei 208° schmolz. Im übrigen glichen sich beide Verbindungen völlig in ihren Eigenschaften.

Das Ulexinmethyljodid von Magalhaes schmolz bei 290° Cytisimethyljodid bei 253°. Beide waren auch in ihrer äufseren Beschaffenheit gänzlich verschieden.

---

[1]) Dissertation, pag. 47.

Dem gegenüber möchte ich aus dem folgenden hier gleich vorausnehmen, dafs ich bei einer Wiederholung dieser Versuche zu gänzlich anderen Ergebnissen gelangt bin, als Magalhaes.

Das reine Acetylulexin und Acetylcytisin verhielten sich völlig gleich. Beide schmolzen, in demselben Apparat, gleichzeitig nebeneinander erhitzt, bei 208°.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Cytisin und auf Ulexin erhielt ich zwei in ihrem Äufseren völlig übereinstimmende Salze; beide Hydrojodide begannen, gleichzeitig in demselben Apparate neben einander erhitzt, bei etwa 240° ein wenig zusammenzusintern und schmolzen scharf bei 270° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Durch die im Vorstehenden dargelegten Beobachtungen scheint mir die Identität des Cytisins mit dem Ulexin unzweifelhaft bewiesen zu sein. Beide Basen sind mithin fortan als Cytisin zu bezeichnen. Die völlige Übereinstimmung der Basen beider Pflanzengattungen möge durch die nebenstehende Zusammenstellung veranschaulicht werden.

Alkylderivate des Cytisins.

Das Studium der Alkylderivate des Cytisins wurde von mir, wie erwähnt, unternommen, einerseits um Aufschlufs über die Bindungsweise der beiden Stickstoffatome des Cytisinmoleküls zu erhalten, andererseits, um auf dem Wege der erschöpfenden Methylirung zu einem Alkylderivate des Cytisins zu gelangen, welches unter Abspaltung von Trimethylamin eine um ein Atom Stickstoff ärmere Base liefern sollte. Die weitere Untersuchung dieses Spaltungsproduktes konnte dann einen Einblick in die Konstitution des Cytisins gestatten.

Das Cytisin vermag sich mit einem Molekül eines Alkyljodides direkt zu vereinigen. Die Reaktion ist von mir mit Methyl- und Äthyljodid ausgeführt worden. Durch Kalilauge werden die erhaltenen Cytisinalkyljodide in wässeriger Lösung glatt zerlegt. Die entstandenen Basen können dann mittels Chloroform ausgeschüttelt werden. Das Methylcytisin, welches bisher allein weiter untersucht ist, reagiert wiederum mit Jodmethyl. Das Methylcytisinmethyljodid ist abermals durch Kalilauge zerlegbar und das durch Ausschütteln mit Chloroform erhaltene Dimethylcytisin, welches indessen nicht mehr krystallisirt erhalten werden konnte, kann zum dritten Male

Cytisin aus Cytisus:		Ulex:
Formel:	$C_{11}H_{14}N_2O$	$C_{11}H_{14}N_2O$
Molekulargewicht	190	190
Schmelzpunkt	152—153°	152—153°
$[\alpha]_D$	—119° 57′	—123° 20′
Krystalle	Wasserfrei.	Wasserfrei.
Leicht löslich in	Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigäther.	Desgleichen.
Schwer löslich in	Benzol, Amylalkohol, Aceton, käufl. Äther, siedendem Ligroïn.	Desgleichen.
Nicht löslich in	Petroläther, Schwefelkohlenstoff, reinem Äther.	Desgleichen.
Platinsalze	$(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$	$(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2PtCl_6$
	$C_{11}H_{14}N_2O.\ H_2PtCl_6 + 2^1/_2H_2O$	$C_{11}H_{14}N_2O.\ H_2PtCl_6 + 2^1/_2H_2O$
Goldsalz Schmelzpunkt	$C_{11}H_{14}N_2O.\ HAuCl_4$ 212—213°	$C_{11}H_{14}N_2O.\ HAuCl_4$ 212—213°
Nitrat $[\alpha]_D$	$C_{11}H_{14}N_2O.\ HNO_3 + H_2O$ —82° 37′	$C_{11}H_{14}N_2O.\ HNO_3 + H_2O$ —82° 40′
Acetylderivat Schmelzpunkt	$C_{11}H_{13}N_2O.\ CO.\ CH_3$ 208°	$C_{11}H_{13}N_2O.\ CO.\ CH_3$ 208°
Bromverbindung	$C_{11}H_{13}N_2OBr_3$	$C_{11}H_{13}N_2OBr_3$
Jodmethylat Schmelzpunkt	$C_{11}H_{14}N_2O.\ CH_3J$ 270°	$C_{11}H_{14}N_2O.\ CH_3J$ 270°

mit Jodmethyl in Reaktion treten. Das Dimethylcytisinmethyljodid wird durch andauerndes Kochen mit sehr konzentrierter Kalilauge in Trimethylamin und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}NO_2$ gespalten. Dieser Körper steht vielleicht in naher Beziehung zu der von v. Buchka und Magalhaes bei der Destillation von Cytisin mit Natronkalk gewonnenen Base $C_9H_{13}N$, von welcher er sich nur durch einen Mehrgehalt von CO_2 unterscheidet.

Die Bildung der Base $C_{10}H_{13}NO_2$ bei der Spaltung des Dimethylcytisinmethyljodids ist sehr bemerkenswert, da, bei normalem Verlaufe der Reaktion, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{21}N_2OJ + KOH = N(CH_3)_3 + KJ + H_2O + C_{11}H_{11}NO$$

ein um ein Kohlenstoffatom reicherer, aber um H_2O ärmerer Körper erwartet werden mufste. Ich will indessen dem Versuche, diese auffallende Beobachtung zu erklären, zunächst eine Schilderung der beobachteten Tatsachen voraufschicken.

Cytisinmethyljodid.
(Jodwasserstoffsaures Methylcytisin).
$C_{11}H_{13}N_2O.CH_3; HJ + 2H_2O.$

Das jodwasserstoffsaure Methylcytisin wird erhalten, wenn man gepulvertes Cytisin mit überschüssigem Jodmethyl in einer Druckflasche einige Stunden auf 100° erhitzt.

Bereits beim Übergiefsen des Cytisins mit dem Jodmethyl findet unter starker Erwärmung eine lebhafte Reaktion statt. Nachdem das überschüfsige Jodmethyl abdestilliert war, wurde das in amorphem Zustande zurückbleibende Jodmethylat in wenig warmen Wassers gelöst, die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, filtriert und mit Äther überschichtet. Auf diese Weise wurde das Salz in Form feiner, weisser Nadeln erhalten, welche in Wasser sehr leicht, etwas weniger leicht in Alkohol löslich sind und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Das aus Ulex gewonnene Cytisin liefert genau das gleiche Jodmethylat, wie das aus Cytisus dargestellte. Beide Hydrojodide begannen, nach dem Trocknen bei 100° in demselben Apparate neben einander erhitzt, bei etwa 240° etwas zusammenzusintern und schmolzen scharf bei 270° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

Das Salz lieferte die folgenden analytischen Daten:

0,3628 g des Salzes verloren, bei 100° getrocknet, 0,0364 g H_2O.

0,3264 g der getrockneten Substanz lieferten 0,2294 g Ag J.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2OHJ + 2H_2O$;	$C_{12}H_{16}N_2O.HJ$
H_2O = 10,03 Proz.	9,78	— Proz.
J = 37,96 „	—	38,25 „

Methylcytisin.

$C_{11}H_{13}N_2O.CH_3$

Das jodwasserstoffsaure Methylcytisin läfst sich in wässeriger Lösung leicht mit Kalilauge zerlegen. Aus der alkalisch gemachten Lösung nimmt Chloroform das Methylcytisin $C_{12}H_{16}N_2O$ auf. Nach dem Abdestillieren des Chloroformes verbleibt die Base als eine gelblich gefärbte, allmählich krystallinisch erstarrende Masse. Aus siedendem Ligroïn wurde dieselbe in völlig farblosen, durchsichtigen Nädelchen erhalten. Bei längerem Aufbewahren an feuchter Luft zerfliefst die Base. Der Schmelzpunkt der aus Ligroïn und darauf aus Alkohol umkrystallisierten Base liegt bei 134°. von Buchka und Magalhaes beschreiben das Methylcytisin als einen langsam krystallinisch erstarrenden Syrup, Schmelzpunkt 245°.

Beim Erhitzen auf 100° verlieren die Krystalle des Methylcytisins nicht an Gewicht. Die Analyse derselben ergab Folgendes:

I. 0,1464 g Substanz lieferten 0,3816 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.

II. 0,1816 g Substanz lieferten 0,4771 g CO_2 und 0,1342 g H_2O.

III. 0,2364 g Substanz lieferten 28,6 ccm. feuchten Stickstoff b. 742,5 mm und 17,9° C.

Gefunden:			Berechnet für
I.	II.	III.	$C_{12}H_{16}N_2O$
C = 71,03;	71,09;	— Proz.	70,58 Proz.
H = 7,99;	8,20;	— „	7,84 „
N = —	—	13,64 „	13,72 „

Methylcytisinplatinchlorid.

$C_{12}H_{16}N_2O.H_2PtCl_6 + 2^1/_2 H_2O$,

Die Lösung des jodwasserstoffsauren Methylcytisins wurde mit überschüssigem Chlorsilber digerirt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchloridchlorwasserstoff versetzt. Alsbald schied sich das Methylcytisinplatinchlorid in orangegelben, dünnen Blättchen aus, welche aus heifsem, salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisiert

wurden. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man das Salz in derben, braunroten, prismatischen Krystallen. Das Platinsalz zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Es lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0,3476 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0246 g H_2O
0,3230 g der trockenen Substanz lieferten 0,1016 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für:	
	$C_{12}H_{16}N_2O.\ H_2PtCl_6 + 2^1/_2 H_2O$.	$C_{12}H_{16}N_2O.\ H_2PtCl_6$.
H_2O = 7,08 Proz.	6,83	— Proz.
Pt = 31,45 „	—	31,70 „

Methylcytisingoldchlorid.
$C_{12}H_{16}N_2O.\ HAuCl_4$

Aus der in gleicher Weise wie zur Darstellung des Platinsalzes gewonnenen Methylcytisinhydrochloridlösung schied sich auf Zusatz von Goldchlorid das Methylcytisingoldchlorid in zarten, goldgelben Blättchen ab. Nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser zeigten dieselben den Schmelzpunkt 196°. Eine Goldbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2584 g Substanz lieferten 0,0940 g Au.

Gefunden:	Berechnet $C_{12}H_{16}N_2O.\ HAuCl_4$.
Au = 36,37 Proz.	36,15 Proz

Cytisinäthyljodid.
(Jodwasserstoffsaures Äthylcytisin.)
$C_{11}H_{13}N_2O.\ C_2H_5HJ$.

Das in analoger Weise wie das Jodmethylat dargestellte Cytisinaethyljodid bildet, aus Alkoholäther umkrystallisiert, fast farblose, wasserfreie Krystalle. Eine Jodbestimmung führte zu nachstehendem Ergebnis:

0,4660 g Substanz lieferten 0,3134 g AgJ

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O.\ HJ$
J = 36,38 Proz.	36,70 Proz.

Das jodwasserstoffsaure Äthylcytisin verhält sich gegen Kalilauge genau wie die entsprechende Methylverbindung. Das entstandene Äthylcytisin läfst sich mit Chloroform ausschütteln und bleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in Form einer gelblichen, zähen Masse zurück. Da die Base selbst nach monatelangem Aufbewahren über Schwefelsäure nicht fest wurde, und es auf keine

(Fortsetzung in Heft 7.)

Verlag v. **Vandenhoeck & Ruprecht** in Göttingen.

Jahresbericht der Pharmacie

Herausgegeben **vom Deutschen Apotheker-Verein**
unter Redaction von
Professor **Dr. Heinrich Beckurts.**

Zuletzt ist erschienen: **50.** Jahrgang 1890. Preis **18** Mk.

Jede gute Buchhandlung liefert den Jahresbericht auch zur Ansicht. Der Jahrgang 1891 ist im Druck und wird in Kürze erscheinen. Wir verweisen auf die in sämmtlichen Fachblättern kürzlich erschienenen **glänzenden Besprechungen.** [20]

Göttingen. **Vandenhoeck & Ruprecht.**

---

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [4]

Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in Edenkoben.

[3]

Aechtes Vogesen-Kirschwasser-Brombeeren,
billigst in jeder Quantität,
bei **R. Ixenschmidt,** Apoth.,
Weiler, Unter-Elsass. [1731]

Einwickelpapiere,
eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch**

Rhein- u. Moselweine,
eigenes Wachstum.
[1]

Archiv der Pharmacie,
Band 1—60, event. noch folgende abzugeben. Gefl. Angebote für zu bewilligenden Preis erbittet

C. Matthes, Apotheker
[19] **Jena,** Saalbahnstr. 10.

Extr. Filicis Ph. G. II.
Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a. Harz. [2]

Den Herren Collegen, mit denen wir noch nicht in Geschäftsverbindung stehen, halten wir unsere Fabrikate in

Göttinger Kindermehl

und [1777]

medicinischen Verbandstoffen

nach neuer Liste, die auf Verlangen gratis zugesandt wird, bestens empfohlen.

Faust & Schuster in Göttingen.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40
Berlin, C.
Fabrik und Lager
von
Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas,** wie alle Neuheiten. [7]

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 3/4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die

Abgabe starkwirkender Arzneimittel

mit erläuternden Anmerkungen

Preis 30 Pf.

Arzneimittel

welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich **(Pharmacopoea Germanica, editio III.)** nicht enthalten sind.

Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge

aus dem

Arzneibuch für das Deutsche Reich,

von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch

von **Th. Pusch.**

Preis: je 50 Pfg.

(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen

zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe

Preis 15 Pfg.

Tabelle

enthaltend die

grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.

Preis 25 Pfg.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230, Heft 7.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 31. October 1892.

INHALT.

Seite

Alfred Partheil, Über Cytisin und Ulexin (Fortsetzung). . . . 481
Mitteilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institute der Universität Marburg.

Joseph Klein, Über das Santonin I. 499

Otto Hiller-Bombien, Beiträge zur Kenntnis der Geoffroyarinden 513
Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

H. Beckurts, Über den Alkaloïdgehalt der Rinde von Strychnos Nux vomica und der Samen von Strychnos potatorum L. fil. 549
Mitteilungen aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

G. Vulpius und **E. Holdermann**, Über die Prüfung von Ferrum reductum 552

J. E. Gerock und **F. J. Skippari**, Über den Sitz der Alkaloïde in Strychnossamen 555
Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Eingegangene Beiträge.

C. Engler u. **E. Dieckhoff**, Über Theeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfection, insbesondere über das Lysol.

G. Bider, Über das spectroscopische Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen u. eine Methode diese Veränderungen für gerichtliche Zwecke objectiv zur Darstellung zu bringen.

(Geschlossen den 22. Oktober 1892.)

Soeben erscheint:

9000 Abbildungen. 16 Bände geb. à 10 M. oder 256 Hefte à 50 Pf. 16000 Seiten Text.

Brockhaus' Konversations-Lexikon.

14. Auflage.

600 Tafeln. 300 Karten.

120 Chromotafeln und 480 Tafeln in Schwarzdruck.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [4]

Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Weise gelingen wollte, das Äthylcytisin im krystallisierten Zustande zu erhalten, so nahm ich von einer Analyse der Base Abstand. Zur näheren Charakterisierung derselben stellte ich nach den üblichen Methoden das Platin- und Golddoppelsalz derselben dar.

Äthylcytisinplatinchlorid.

$C_{11}H_{13}N_2O, C_2H_5, H_2PtCl_6 + H_2O$.

Das Äthylcytisinplatinchlorid bildet, aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, schöne, braunrote Nadeln, welche sich ebenfalls beim Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Bei der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

0,4178 g Substanz verloren bei 110° getrocknet 0,0128 g H_2O.
1,4050 g der getrockneten Substanz lieferten 0,1260 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{13}H_{20}N_2O\,PtCl^6 + H_2O$:	$C_{13}H_{20}N_2O\,PtCl_6$:
H_2O = 3,06 Proz.	2,79 Proz.	—
Pt = 31,11 „	—	30,99 Proz.

Äthylcytisingoldchlorid.

$C_{11}H_{13}N_2O.\ C_2H_5.\ HAuCl_4$.

Das Äthylcytisingoldchlorid bildet gelbbraune, dünne, wellig gebogene, durchscheinende Blättchen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwierig löslich, von heifsem, salzsäurehaltigen Wasser wird es dagegen mit Leichtigkeit gelöst. Eine mit dem Salze ausgeführte Goldbestimmung bewies die erwartete Zusammensetzung.

0,3682 g der bei 100° getrockneten Krystalle lieferten 0,1300 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O.\ HAuCl_4$.
Au = 35,30 Proz.	35,48 Proz.

Methylcytisinmethyljodid.

(Jodwasserstoffsaures Dimethylcytisin.)

$C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)_2.\ HJ$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde zerriebenes Methylcytisin in einer Druckflasche mit überschüssigem Jodmethyl übergossen. Unter Erwärmung trat eine lebhafte Reaktion ein. Um dieselbe zu vollenden, wurde das Gemisch noch zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert, das Reaktionsprodukt in wenig heifsem Wasser gelöst und die Lösung in absoluten Alkohol filtriert. Das ausgeschiedene, mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschene Krystallmehl wurde wiederum

in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt und mit Äther überschichtet. Auf diese Weise erhielt ich das Methylcytisinmethyljodid in blendend weifsen, luftbeständigen, krystallwasserfreien Täfelchen vom Aussehen des Kaliumchlorats. Sie sind leicht in Wasser, schwierig in Alkohol löslich, in Äther unlöslich.

Von Buchka und Magalhaes beschreiben die Verbindung als „kleine, gelbgefärbte Nadeln."

0,4970 g Substanz lieferten bei der Jodbestimmung 0,3387 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O.HJ$.
J = 36,82 Proz.	36,70 Proz.

Dimethylcytisin.

$C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)_2$.

20 g Methylcytisinmethyljodid wurden in 90 g Wasser gelöst und 40 g Kalihydrat hinzugefügt. Die Lösung trübt sich zunächst durch ausgeschiedenes Jodmethylat, welches aber beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Sobald bei weiterem Erhitzen die genügende Temperatur erreicht ist, wird die Lösung milchig trübe. Bald darauf sieht man auf der Oberfläche die ersten Öltröpfchen, welche nach kurzem Kochen die ganze Oberfläche bedecken. Nach dem Erkalten wurde dreimal mit je etwa 150 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die alkalisch-wässerige Lösung gab nunmehr, nach dem Übersättigen mit Salzsäure, mit Kaliumwismuthjodid nur noch eine geringe Trübung, zeigte dagegen starke Jodreaktion. Das Dimethylcytisin war folglich auf dem beschriebenen Wege bis auf Spuren von dem Chloroform aufgenommen worden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb die Base als eine gelbbraun gefärbte, stark alkalisch reagierende, sehr bitter schmeckende Masse, welche nach monatelanger Aufbewahrung über Schwefelsäure spröde und zerreiblich wurde. Dieselbe in den krystallisierten Zustand überzuführen, ist bisher nicht gelungen, obwohl die verschiedensten Lösungsmittel in Anwendung gezogen wurden. Von einer Analyse dieser Base selbst wurde daher Abstand genommen. Dafs aber der erhaltene Körper in der That Dimethylcytisin war, folgt einerseits aus der Analyse seiner Platin- und Golddoppelsalze, sowie ferner aus der Beobachtung, dafs derselbe abermals mit Jodmethyl reagierte und nunmehr ein Jodmethylat lieferte, welches beim

Kochen mit dreifsigprozentiger Kalilauge in Trimethylamin und eine neue Base zerfiel, welche letztere nur noch ein Atom Stickstoff im Molekül enthält.

Die Beschreibung welche Magalhaes[1]) von der zwischen Methylcytisinmethyljodid und Kalilauge stattfindenden Reaktion giebt, läfst sich mit den von mir beobachteten Thatsachen auf keine Weise vereinbaren. Derselbe schreibt: „Das Methylcytisin (soll heifsen Methylcytisinmethyljodid) wurde darauf zwei Stunden mit Kalilauge gekocht, um eine event. Zerlegung der Verbindung zu bewirken. Weder Chloroform noch Äther vermochten der alkalischen Lösung das geringste zu entziehen. Darauf wurde die alkalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, der völlig trockene Rückstand wurde nun mit absolutem Alkohol digeriert, und die alkoholische Lösung mit Äther versetzt. Es schied sich sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher in seinem Äufseren dem Methylcytisinmethyljodid völlig glich und fast denselben Schmelzpunkt zeigte; daneben entsteht allerdings auch eine harzähnliche Masse, offenbar ein Zersetzungsprodukt des Methylates. Es ergiebt sich hieraus, dafs das Methylcytisin sich mit dem Jodmethyl zu einem Jodid vereinigt, welches nicht mehr durch Kalilauge glatt zerlegt werden kann, und welches demnach das normale Verhalten der quaternären Ammoniumjodide zeigt. Auffallend ist es, dafs das Methylcytisin nur ein Molekül Jodmethyl aufzunehmen vermag, obwohl die Verbindung zwei Stickstoffatome im Molekül enthält. Es ist ja möglich, dafs das zweite Stickstoffatom bereits im Cytisin quaternär gebunden sich befindet, diese Annahme aber würde in einigem Widerspruch mit den schwach basischen Eigenschaften des Cytisins stehen."

Ein derartiger Verlauf der Reaktion ist nur möglich bei Verwendung von wenig Jodmethylat, wenig Kalihydrat und vielem Wasser.

Dimethylcytisinplatinchlorid.

$C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O$; $H_2PtCl_6 + 2^1/_2\,H_2O$.

Zur Darstellung des Salzes wurde Methylcytisinmethyljodid mit Chlorsilber im Überschufs in das Chlorid verwandelt, die Mischung mit Salzsäure stark angesäuert, von dem Jod- und Chlorsilber ab-

[1]) Dissertation, pag. 36.

filtriert und das Filtrat in das Platinsalz verwandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser stellte dasselbe zarte, goldgelbe Blättchen dar, welche in heifsem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind und beim Erhitzen sich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Es lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0,4751 g des Salzes verloren beim Trocknen bei 100° 0,0311 g H_2O,
0,4440 g des trockenen Salzes lieferten 0,1377 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{20}N_2O\,PtCl_6 + 2^1/_2\,H_2O$;	$C_{13}H_{20}N_2O\,PtCl_6$:
H_2O = 6,54 Proz.	6,67 Proz.	—
Pt = 31,01 „	—	30,99 Proz.

Dimethylcytisingoldchlorid.
$C_{11}H_{12}(CH_3)_2N_2O$; $HAuCl_4$.

Das in analoger Weise gewonnene Goldsalz bildete nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser feine, rötlich-gelbe Nädelchen.

Dasselbe ist krystallwasserfrei. Eine Goldbestimmung hatte folgendes Ergebnis:

0,4346 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1226 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$: $AuCl_4$:
Au = 35,44 Proz.	35,29 Proz.

Dimethylcytisinmethyljodid.
$C_{11}H_{12}N_2O(CH_3)J$.

Übergiefst man in einer Druckflasche Dimethylcytisin mit Jodmethyl, so tritt beim Umschütteln eine heftige Reaktion ein, welche sich schon äufserlich durch Erwärmung bemerkbar macht. Um die Reaktion zu vollenden, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und dann das überschüssige Jodmethyl abdestilliert. Das Dimethylcytisinmethyljodid wurde nun zerrieben und, um etwa der Einwirkung des Jodmethyls entgangenes Dimethylcytisin zu entfernen, mit Chloroform gewaschen. Das nach dem Trocknen zurückbleibende, gelblich-weifse, amorphe, hygroskopische Jodmethylat,

konnte nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. Ich führte daher das Jodid auf dem üblichen Wege in das Platindoppelsalz über.

Trimethylcytisinplatinchlorid.

Die durch Umsetzen mittels Chlorsilber aus der Lösung des Dimethylcytisinmethyljodids erhaltene Lösung gab, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, auf Zusatz von Platinchlorid sofort einen reichlichen, amorphen Niederschlag. Da aber gleichzeitig ein Teil des Platins reduziert wurde, so wurde der abgesaugte und mit wenig Wasser ausgewaschene Niederschlag durch Zerlegen mittels Schwefelwasserstoff und Rückverwandlung des von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates in das Platinsalz gereinigt. Nach nochmaliger Wiederholung dieser Operationen hatte das Filtrat seine reduzierende Wirkung eingebüßt. Das nunmehr erhaltene Platindoppelsalz zeigte eine rein rötlich-gelbe Farbe und eine amorphe Beschaffenheit. Versuche, das Salz in den krystallisierten Zustand überzuführen, schlugen fehl. Es wurde daher abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die Analyse des Salzes ergab folgende Zahlen:

0,2472 g des Salzes verloren, bei 100° getrocknet,
0,0180 g H_2O.
0,2292 g des getrockneten Salzes lieferten
0,0702 g Pt.

Gefunden:	
H_2O = 7,27 Proz.	
Pt = 30,62 „	
Berechnet für	
$C_{14}H_{23}N_2O\,PtCl_6 + 2^1/_2\,H_2O$;	$C_{14}H_{23}N_2O\,PtCl_6$
H_2O = 6,54 Proz.	— Proz.
Pt = — „	30,27 „

Spaltung des Dimethylcytisinmethyljodids mittels Kalilauge.

Um aus dem Molekül des Dimethylcytisinmethyljodids Trimethylamin herauszuspalten und so zu einer neuen, um ein Atom Stickstoff ärmeren Base zu gelangen, wurde das Dimethylcytisinjodmethylat mit sehr konzentrierter Kalilauge gekocht. Alsbald schied sich auf der Flüssigkeit ein zähes, braunes Öl ab. Gleichzeitig begann die Entwickelung von Trimethylamin, welches sich schon durch seinen Geruch als solches kennzeichnete.

Um dasselbe näher zu charakterisieren, wurde es mit Hülfe eines Wasserstoffstromes in verdünnte Salzsäure geleitet. Die so erhaltene salzsaure Lösung wurde zur Darstellung des Platindoppelsalzes verwendet. Das erhaltene Platindoppelsalz stimmte in seiner Form und seinem Schmelzpunkt (213—214°) mit Trimethylaminplatinchlorid überein. Eine Platinbestimmung ergab ebenfalls für Trimethylaminplatinchlorid stimmende Zahlen.

0,2072 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0766 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(N[CH_3]_3H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4$;
Pt = 36,96 Proz.	36,87 Proz.

Die Zersetzung des Dimethylcytisinmethyljodids geht zwar schon bei Wasserbadtemperatur vonstatten, war indessen selbst nach mehrtägigem Erhitzen noch nicht beendet. Es war daher nötig, die Mischung auf dem Drahtnetze zu kochen. Als alles Trimethylamin ausgetrieben war, schüttelte ich die erkaltete Mischung mit Chloroform aus. Die erhaltene Chloroformlösung zeigte eine lebhafte, gelbgrüne Fluorescenz. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb die neue Base in Gestalt einer braun gefärbten, harzigen Masse zurück, welche in verdünnter Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand löslich war.

Da es nicht gelingen wollte, die Base oder deren salzsaures Salz in den krystallisierten Zustand überzuführen, so versuchte ich, das Gold- und Platindoppelsalz derselben darzustellen.

Die salzsaure Lösung der Base enthielt aber noch einen stark reduzierend wirkenden Stoff. Die gefällten, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschenen Doppelsalze wurden daher zur Reinigung wiederholt mit Schwefelwasserstoff zerlegt, von Schwefelwasserstoff mittels Kohlensäure befreit und die Filtrate von neuem mit Gold- bezüglich Platinchlorid gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen war zwar eine farblose, nicht mehr fluorescirende Lösung entstanden, auf Zusatz von Goldchlorid trat aber doch noch Reduktion ein. Dagegen gelang es nunmehr, ein brauchbares Platinsalz zu erhalten. Dasselbe stellte ein amorphes, nicht krystallisierbares, gelbliches, in Wasser kaum lösliches Pulver dar, welches sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zersetzte. Bei der Analyse des Salzes erhielt ich die folgenden Daten.

I. 0,1014 g des Platindoppelsalzes verloren, bei 100° getrocknet, 0,0060 g H_2O.

II. 0,2268 g desselben lieferten 0,0115 g H_2O.

III. 0,2338 g „ „ 0,0158 g H_2O.

IV. 0,2892 g „ „ 0,0142 g H_2O.

V. 0,1896 g „ „ 0,0094 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
H_2O =	5,91;	5,07;	6,75;	5,16;	4,95	Proz.

Berechnet für

$[C_{10}H_{13}NO_2]_2H_2PtCl_6 + 2^1/_2 H_2O$.

5,53 Proz.

I. 0,0954 g der getrockneten Substanz lieferten 0,0246 g Pt.

II. 0,2153 g derselben lieferten 0,0546 g Pt.

III. 0,2180 g „ „ 0,0560 g Pt.

IV. 0,750 g „ „ 0,3132 g CO_2 und 0,0978 g H_2O. Im Schiffchen verblieben 0,0692 g Pt.

V. 0,1896 g der mit Bleichromat gemischten getrockneten Substanz lieferten 0,2096 g CO_2 und 0,0674 g H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C =	—	—	—	31,05;	31,72	Proz.
H =	—	—	—	3,94;	4,15	„
Pt =	25,74;	25,36;	25,69;	25,16;	—	„

Berechnet für

$[C_{10}H_{13}NO_2]_2H_2PtCl_6$.

C = 31,27 Proz.
H = 3,64 „
Pt = 25,34 „

Die vorstehenden analytischen Daten zeigen eine genügende Übereinstimmung, wenn man erwägt, dafs das Salz im amorphen Zustande zur Analyse verwendet werden mufste. Aufserdem hat dasselbe die unangenehme Eigenschaft, beim Trocknen geringe Mengen Salzsäure abzugeben, ein Umstand, welcher die bei den Wasserbestimmungen zum Teil etwas grofsen Differenzen erklärt. Die angeführten Analysen ergeben aber das auffallende Resultat, dafs die bei der Spaltung des Dimethylcytisinmethyljodids entstandene Base nicht wie man erwarten sollte, die Formel $C_{11}H_{11}NO$ besitzt, sondern dafs ihre Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{13}NO_2$ entspricht. Für die Formel $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$ würde sich berechnen:

C = 34,94 Proz.
H = 3,17 „
Pt = 25,74 „

Mit diesen Zahlen lassen sich aber die gefundenen Werte nicht vereinbaren. Man hätte erwarten sollen, dafs die Spaltung des Dimethylcytisinmethyljodids durch die Gleichung:

$$C_{14}H_{21}N_2OJ + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{11}H_{11}NO$$

ihren Ausdruck finden würde, den obigen Analysen zufolge dürfte dieselbe etwa durch folgende Gleichung illustriert werden:

$$C_{14}H_{21}N_2OJ + KOH + H_2O = KJ + N(CH_3)_3 + HCOH + C_{10}H_{13}NO_2$$

Für diese letzte Gleichung würde freilich noch der Nachweis zu liefern sein, dafs das betreffende Kohlenstoffatom in der That als Formaldehyd abgespalten wird. Diesen Teil der Beweisführung mufs ich mir noch vorbehalten. Es ist allerdings nicht unmöglich, dafs sich bei dem weiteren Studium dieser Reaktion Gesichtspunkte ergeben, welche eine andere Deutung des Spaltungsprozesses erheischen; einstweilen scheint mir die oben vorgeschlagene, im Hinblick auf den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der Reaktion, die einfachste zu sein.

Namentlich, wenn man annimmt, dafs an Stelle der erwarteten Base $C_{11}H_{11}NO$ durch Wasseraufnahme die um zwei H_2O reichere Base $C_{11}H_{15}NO_3$ entsteht, nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{21}N_2OJ + KOH + H_2O = KJ + N(CH_3)_3 + C_{11}H_{15}NO_3,$$

und dafs diese intermediär gebildete Base beim Erhitzen mit Kalilauge in Formaldehyd und die Base $C_{10}H_{13}NO_2$ zerfällt:

$$C_{11}H_{15}NO_3 = CH_2O + C_{10}H_{13}NO_2,$$

läfst sich diese Reaktion mit bereits Bekanntem in Parallele stellen.

Bromtarkonin wurde von v. Gerichten[1]) durch Kochen mit Baryt in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure gespalten und in gleicher Weise vermochte Roser[2]) das Tarkoninmethylhydroxyd durch blofses Kochen in wässeriger Lösung in Methyltarkoninsäure und Formaldehyd zu spalten:

$$C_{12}H_{12}BrNO_4 = C_{11}H_{10}BrNO_3 + CH_2O.$$
$$C_{12}H_{13}NO_4 = C_{11}H_{11}NO_3 + CH_2O.$$
$$C_{11}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{13}NO_2 + CH_2O.$$

Läfst man die Lösung der Base in Salzsäure längere Zeit stehen, oder erhitzt dieselbe einige Zeit zum Kochen, so scheidet sich ein rostfarbener Niederschlag aus. Das Filtrat davon lieferte ein amorphes Goldsalz, welches in 0.1310 g Substanz 0.0507 g Au enthielt.

[1]) Annalen 212, 171.
[2]) Annalen 245, 313.

Mit Jodmethyl scheint die Base $C_{10}H_{13}NO_2$ nicht zu reagieren. Mehrere Stunden mit einem Überschufs desselben in einer Druckflasche auf Wasserbadtemperatur erhitzt, lieferte dieselbe eine bräunliche, nicht krystallisierbare Masse. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Chlorsilber im Überschufs behandelt, mit Salzsäure angesäuert und das Filtrat zur Darstellung des Platin- und Golddoppelsalzes verwendet.

Das Platindoppelsalz bildete ein amorphes, gelbliches, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Die Analyse desselben ergab folgende Werte:

I. 0,1804 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0438 g Pt.
II. 0,2202 g derselben verloren, bei 100° getrocknet, 0,0140 g H_2O.
III, 0,2062 g der getrockneten Substanz lieferten 0,2372 g CO_2, 0,0798 g H_2O und 0,0526 g Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	I	II	$(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6+2^1/_2H_2O$
H_2O =	=	6,30 Proz.	5,53 Proz.
Pt =	24,27	— „	23,93 „

	Gefunden:	Berechnet für
	III	$(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$
C =	31,37 Proz.	31,27 Proz.
H =	4,29 „	3,64 „
Pt =	25,50 „	25,34 „

Dagegen würde beanspruchen die Formel:

	$(C_{11}H_{15}NO_2)_2H_2PtCl_6$	$(C_{12}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$
C =	33,18 Proz.	36,75 Proz.
H =	4,02 „	4,08 „
Pt =	24,45 „	24,82 „

Da die salzsaure Lösung des Körpers nunmehr Goldchlorid nur noch sehr wenig reduzierte, stellte ich ebenfalls das Goldsalz dar. Es bildete ebenfalls einen amorphen, schmutzig gelben Niederschlag. Eine Goldbestimmung ergab folgendes:

0,1534 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0576 g Au

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2 . HAuCl_4$
Au =	37,54 Proz.	37,88 Proz.

Eine weitere Untersuchung der beschriebenen Körper wurde bisher leider durch Mangel an Material verhindert. Ich bin indessen mit der Beschaffung neuen Untersuchungsmaterials beschäftigt und beabsichtige, das Studium der Base $C_{10}H_{13}NO_2$, welches für die

Kenntnis der Konstitution des Cytisins von grofsem Werte zu werden verspricht, weiter fortzuführen.

Acetylcytisin.

$C_{11}H_{13}N_2O.\ CO\ CH_3$

Das Acetylcytisin ist bereits von v. Buchka und Magalhaes dargestellt worden. Sie mufsten es aber unentschieden lassen, ob bei der Acetylierung das Wasserstoffatom einer (eventuell vorhandenen) Hydroxylgruppe oder das der Imidgruppe durch die Acetylgruppe ersetzt wird. Dieser Umstand, sowie die von jenen Forschern beobachteten Unterschiede in den Schmelzpunkten des Acetylcytisins und Acetylulexins gaben mir die Veranlassung, diese Verbindung in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Ich verfuhr genau nach den Angaben von v. Buchka und Magalhaes und kann deren Angaben über das Acetylcytisin vollauf bestätigen. Dasselbe schmolz bei 208°. Das in gleicher Weise aus Ulexin dargestellte Acetylderivat zeigte sich als mit Acetylcytisin völlig identisch. Beide Präparate schmolzen, in demselben Apparat gleichzeitig neben einander erhitzt, übereinstimmend bei 208°.

v. Buchka und Magalhaes beobachteten, dafs das Acetylulexin bei 202—204° schmolz. Diese Differenz erklärt sich mithin durch das Vorhandensein einer Verunreinigung in dem Acetylulexin derselben, welche aber durch Umkrystallisieren leicht beseitigt werden kann. Es spricht also auch das Verhalten der Acetylderivate des Cytisins und Ulexins, wie bereits erwähnt, für die Identität beider Basen.

Es blieb nunmehr noch der Nachweis zu führen, dafs die Acetylgruppe den Imidwasserstoff des Cytisins ersetzt hatte.

Zu diesem Zwecke behandelte ich Methylcytisin unter den von v. Buchka und Magalhaes für die Darstellung des Acetylcytisins angegebenen Bedingungen mit Essigsäureanhydrid. Enthielt das Cytisin eine Hydroxylgruppe, deren Wasserstoffatom bei der Acetylierung ersetzt wurde, so war vorauszusehen, dafs auch das Methylcytisin ein Acetylderivat liefert. Ist dagegen im Acetylcytisin der Imidwasserstoff durch Acetyl ersetzt, so kann das Methylcytisin, in welchem der Imidwasserstoff bereits durch Methyl vertreten ist, mit Essigsäureanhydrid nicht reagieren.

Der Versuch entschied in letzterem Sinne. Das Reaktionsprodukt aus Methylcytisin und Essigsäureanhydrid bildete eine zähe, gelbliche Masse, welche selbst nach wochenlanger Aufbewahrung im Exsikkator nicht krystallinisch wurde. Ich führte dieselbe daher in das Platinsalz über. Das erhaltene Platindoppelsalz stimmte in seinen Eigenschaften und seinem Platingehalt mit Methylcytisinplatinchlorid überein.

0,2098 g des Salzes lieferten 0,0140 g H_2O
0,1958 g des getrockneten Salzes hinterliefsen 0,0622 g Pt

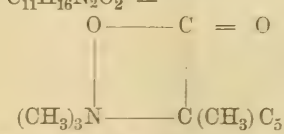
Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O.\ H_2PtCl_6 + 2^1{}_2H_2O$
H_2O	= 6,67 Proz.	6,83 Proz.
		für $C_{12}H_{16}N_2O.\ H_2PtCl_6$
Pt	= 31,76 Proz.	31,73 Proz.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dafs bei der Acetylierung des Cytisins die Acetylgruppe für den Imidwasserstoff der Base eintritt und dafs das Vorhandensein eines Hydroxyls im Cytisinmolekül nicht nachweisbar ist.

Konstitution des Cytisins.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen gestatten zwar noch nicht, mit einiger Sicherheit eine Konstitutionsformel für das Cytisin aufzustellen, immerhin dürfte es von Interesse sein, einige Konfigurationen zu diskutieren, welche sich für die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ aufstellen lassen, sowie die Beziehungen des Cytisins zu ähnlich zusammengesetzten Körpern von bekannter Konstitution zu erörtern.

Das Pilokarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$ =



welches sich in der empirischen Zusammensetzung von dem Cytisin nur durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser unterscheidet, steht offenbar nicht in naher Beziehung zu dem letzteren.

Während das Pilokarpin schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Trimethylamin und β Pyridinmilchsäure gespalten wird und durch Kaliumpermanganat leicht oxydiert werden kann, wobei Ammoniak und Trimethylamin neben Pyridintartronsäure entstehen, welche letztere weiter in β Pyridinkarbonsäure oxydiert werden

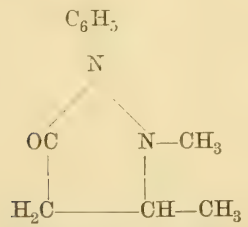
kann, zeichnet sich das Cytisin durch eine beträchtliche Beständigkeit aus.

Ferner dürfte ein aus dem Pilokarpin durch Wasserabspaltung entstandener Körper kaum den Charakter einer sekundären Base tragen. Endlich liesse sich die Entstehung einer Base $C_9H_{13}N$ bei der Destillation mit Natronkalk nicht erwarten.

Das Antipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O$, könnte seiner empirischen Formel nach ebenfalls dem Cytisin konstitutionsverwandt sein. Beide werden aufserdem in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid rot gefärbt.

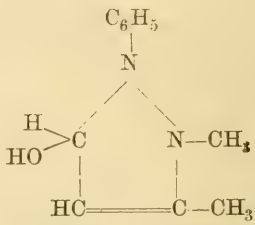
Reduktionsprodukte des Antipyrins von der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ sind zwei denkbar[1]), wenn man zunächst von der Möglichkeit absieht, dafs die Wasserstoffaddition auch unter Aufspaltung des Pyrazolkernes vor sich gehen kann:

I



1 Phenyl, 2—3 Dimethyl, 5 Pyrazolidon (Hydroantipyrin).

II

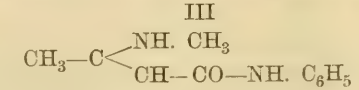


1 Phenyl, 2—3 Dimethyl, 5 Oxypyrazolidon (Antipyrinalkohol).

Der Körper der Formel I ist kürzlich von Knorr und Duden[2]) beschrieben worden; einen „Antipyrinalkohol" der Formel II glaubte vor kurzem J. W. Brühl[3]) durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine siedende Toluollösung von Antipyrin erhalten zu haben.

Durch die Untersuchungen von Knorr und Taufkirch (l. c.) ist indessen diese Brühl'sche Verbindung als *s* Methylamidokrotonsäureanilid

III



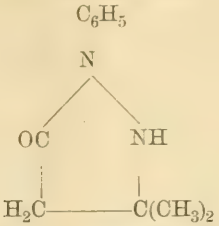
erkannt worden.

Alle drei Formeln können aber von vornherein für das Cytisin nicht in Frage kommen, da Formel I und II kein sekundär gebundenes Stickstoffatom besitzen. Formel III dagegen deren zwei auf-

[1]) Knorr und Taufkirch, Ber. XXV. 769.
[2]) Ber. XXV. 759.
[3]) Ber. XXV. 395.

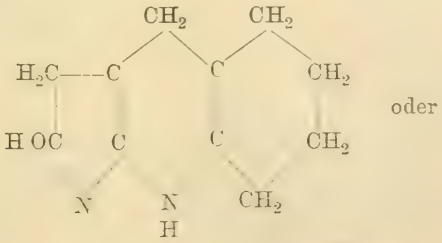
weist, während im Cytisinmolekül das eine der beiden Stickstoffatome sekundär gebunden ist.

Man könnte nun an eine Konfiguration

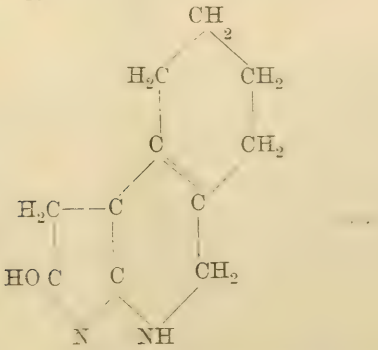


denken. In der That hat dieselbe manches für sich. Das der Imidogruppe benachbarte Kohlenstoffatom besitzt keine durch Wasserstoff gesättigte Affinität mehr. Daraus würde sich die schwierige Oxydirbarkeit des Cytisins in ähnlicher Weise erklären lassen, wie Knorr[1]) die Beständigkeit des Hydroantipyrins Oxydationsmitteln gegenüber deutet. Der Mangel eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms schliefst jedoch vorstehende Formel für das Cytisin von vornherein aus.

Dasselbe gilt von Konstitutionsformeln mit einem indolartigen Ringe, deren Möglichkeit von Tereg[2]) für das Cytisin gemutmafst wurde.



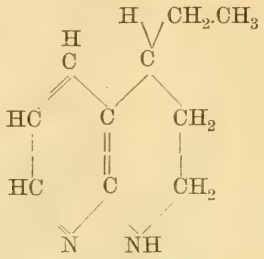
oder



[1]) Ber. XXV. 767.

[2]) Privatmitteilung, durch gütige Vermittelung des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt.

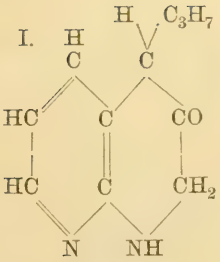
Dagegen läfst sich der ebenfalls bereits von Tereg angedeutete Connex zwischen Cytisin und Nicotin leicht durch eine Cytisinformel illustriereu, welche wohl allen bisher über das Cytisin bekannten Beobachtungen gerecht wird.



Nikotin[1])

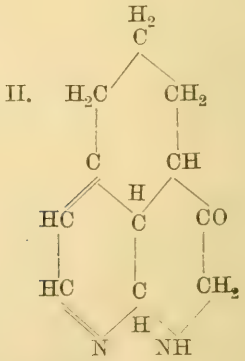
$C_{10}H_{14}N_2$

I.



oder

II.



Cytisin,

$C_{11}H_{14}N_2O$.

Wir haben an Stelle einer Aethylgruppe die Propylgruppe, oder vielleicht auch, wie in Formel II., einen hydrirten Benzolring; an Stelle einer CH_2-Gruppe befindet sich ein Carbonyl. Nun ist es freilich nicht gelungen, eine Phenylhydrazinverbindung des Cytisins zu erhalten, indessen sind auch anderweitig bereits Verbindungen bekannt, in welchen die Ketonfunktion der CO-Gruppe durch die sonstige Konstellation abgeschwächt erscheint.

---

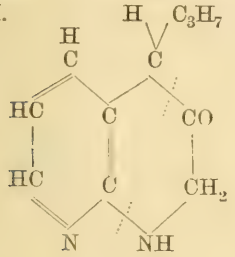
[1]) Nach A. Pinner und R. Wolffenstein. Bericht der d. Chem Gesellschaft 25, 62.

Beide Formeln weisen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom

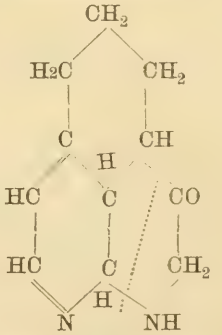
I. II.

auf, sie geben eine Erklärung dafür, dafs das Methylcytisin kein Acetylderivat liefert; die Bildung einer Base $C_9H_{13}N$ bei der Destillation mit Natronkalk ist an der Hand derselben nicht überraschend; die Entstehung eines hydrirten Chinolins wäre bei einer derartigen Spaltung nicht ausgeschlossen, wenn man Formel I. annimmt, während Formel II. ein hydrirtes Isochinolin ohne Weiteres ergiebt:

I.

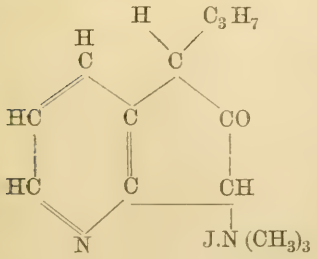


II.

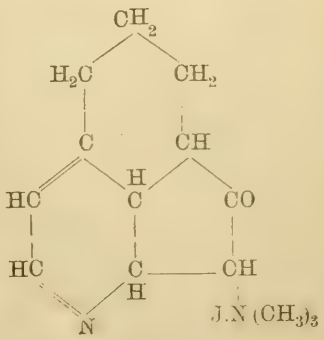


Bei der erschöpfenden Methylierung müfste die Base ein Dimethylcytisinmethyljodid liefern, dem die folgende Konstitution zukommen würde:

I.

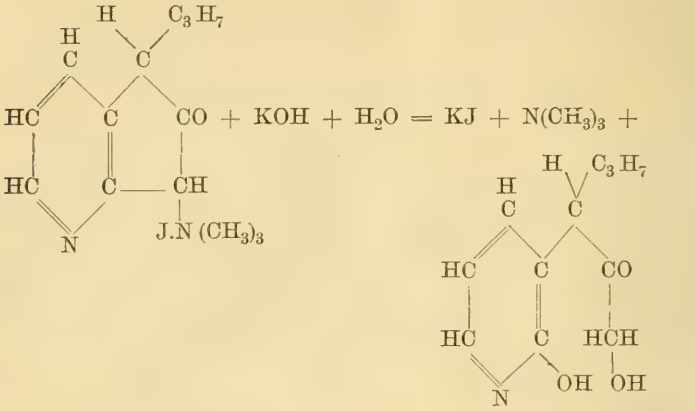


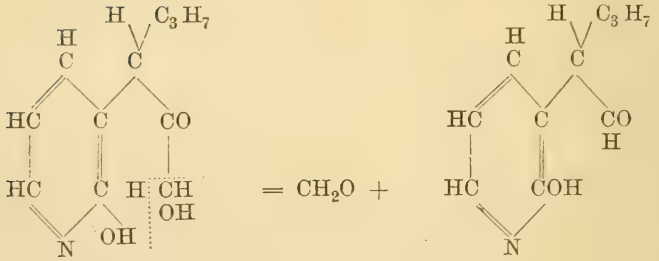
II.



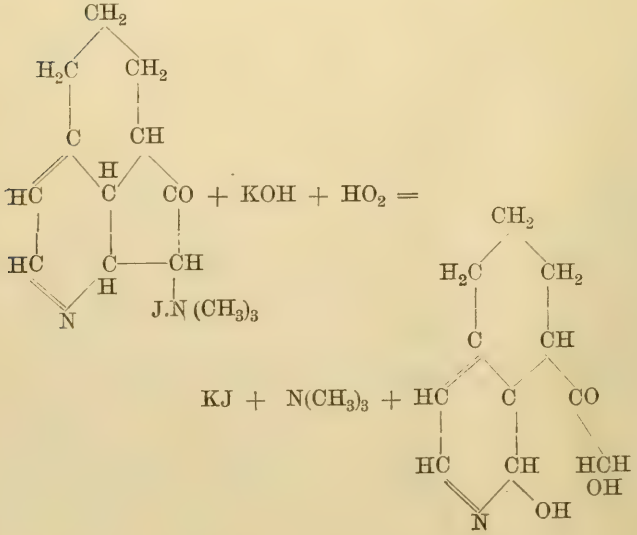
Die Spaltung dieses Körpers mit Kalilauge wäre sodann durch die Gleichungen zu illustrieren:

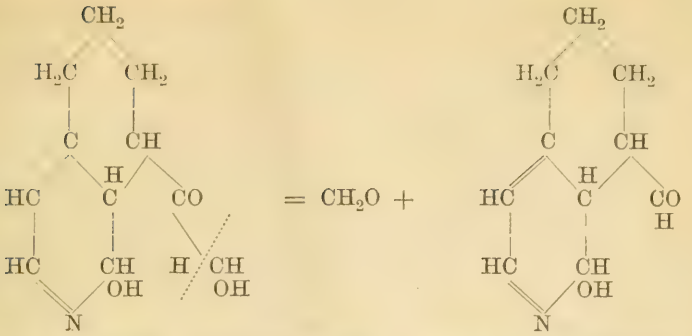
I.





II.





Die Thatsache, dafs der Körper $C_{10}H_{13}NO_2$, wenigstens unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen, nicht im Stande war, Jodmethyl zu addieren, dürfte sich dadurch erklären lassen, dafs durch die anderweitige Gruppirung der Atome (die Nähe der $>CHOH$ und $-C(H)=O$-Gruppe) die Funktion des Stickstoffatomes eine Abschwächung erlitten hat.

Ich bin selbstverständlich weit davon entfernt, die im Vorstehenden entwickelten Ansichten für Tatsachen zu halten, bezüglich dem Cytisin bereits jetzt eine der obigen Konstitutionsformeln zuerteilen zu wollen. Zur Aufstellung einer solchen reichen die bisher gemachten Beobachtungen noch nicht hin.

Dagegen dürften solche und ähnliche Betrachtungen nicht ohne Wert sein für die Auffindung eines methodischen Weges, um, sei es nun durch Abbau oder Synthese, zur Kenntnis der Konstitution des Cytisinmoleküls zu gelangen. Nach beiden Richtungen hin hoffe ich in Bälde weitere Mitteilungen machen zu können.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das Cytisin besitzt die Formal $C_{11}H_{14}N_2O$.
2. Das Cytisin kommt aufser in vielen Arten der Gattung *Cytisus* auch in *Ulex europaeus* vor; das aus letzterem von Gerrard und Symons dargestellte Ulexin ist mit dem Cytisin identisch.
3. Als Darstellungsmethode für das Cytisin ist die modifizierte Partheil'sche am meisten zu empfehlen.
4. Der Gehalt der Cytisussamen an Alkaloïd ist, die Richtigkeit der Angaben von v. Buchka und Magalhaes voraus-

gesetzt, grofsen, wohl durch die Vegetationsbedingungen veranlafsten Schwankungen unterworfen.

5. Das Cytisin ist eine zweisäurige Base, welche zwei Reihen meist schön krystallisierender Salze zu bilden vermag.
6. Eine Konstitutionsformel läfst sich für das Cytisin noch nicht aufstellen. Über die Bindung der Atome in dem Moleküle der Base ist bisher folgendes erwiesen:

Das eine der beiden Stickstoffatome ist sekundär gebunden. Diese Bindungsweise folgt aus dem Verhalten des Cytisins gegen Jodmethyl, Essigsäureanhydrid und salpetrige Säure.

Das zweite Stickstoffatom befindet sich entweder in tertiärer oder in quaternärer Bindung.

Das Sauerstoffatom ist weder in Form einer Methoxylgruppe, noch als Hydroxyl vorhanden. Der letztere Schlufs ergiebt sich aus der Unfähigkeit des Methylcytisins, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat zu liefern.

Der Nachweis einer Karbonylgruppe gelang nicht.

Die Destillation des Cytisins mit Natronkalk hat die Base als ein Pyridinderivat erkennen lassen. Die dabei ebenfalls entstehende Base $C_9H_{13}N$ dürfte in naher Beziehung zu dem bei der Spaltung des Trimethylcytisins entstehenden Körper $C_{10}H_{13}NO_2$ stehen.

Uber das Santonin I.

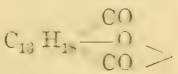
(Von Privatdozent Dr. Joseph Klein in Darmstadt.)

Eingegangen den 10. VIII. 1892.)

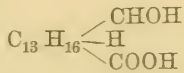
In einer aus dem chemischen Institut der Universität Bonn vor Kurzem hervorgegangenen Dissertation über das Alantolakton oder Helenin, den Bitterstoff von *Inula Helenium*, hat Posth auf Beziehungen zwischen dem Alantolakton und dem Santonin verwiesen. Denn aus beiden Verbindungen lassen sich unter Abspaltung von drei Kohlenstoffatomen reduzierte Naphtalinderivate erhalten. Es bieten solche Untersuchungen ein eigenes Interesse, weil die Reihe der natürlich vorkommenden Naphtalinderivate bis jetzt nur eine beschränkte ist: Juglon, Lapachosäure, Santonin und Helenin, und nur über die beiden ersteren liegen die vollendetsten Untersuchungen vor.

Es giebt wohl wenige Verbindungen, über welche man so viel und doch wieder so wenig weifs, als über das Santonin, mit dessen Untersuchung ich mich schon längere Zeit beschäftigt habe und aus welcher im Folgenden einige Ergebnisse beschrieben werden, obgleich die Untersuchung noch nicht weit über ihre Anfänge hinaus gediehen ist. Von einer Anzahl italienischer Chemiker ist das Santonin bisher einer grofsen Zahl von Licht- und Hitzereaktionen unterworfen worden, durch welche eine Anzahl von Modifikationen gewisser Grundformen gewonnen worden ist, welche meist als Iso- Meta- und Paraverbindungen unterschieden werden und welche nur gezeigt haben, dafs das Santonin ein unter dem Einflufs des Lichtes und der Wärme, je nach der jedesmaligen Anwendung, äufserst variabler Körper ist. Das einzig wesentliche, was sich auf die chemische Natur des Santonins bezieht, war aus den älteren Untersuchungen, 1) dafs das Santonin ein Lakton ist, mit Basen die Salze der Santoninsäure bildet und dafs die Santoninsäure unter Abgabe eines Moleküls Wasser das Santonin wieder zurückbildet, 2) dafs das Santonin sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin vereinigt und demnach eine Ketongruppe enthält, 3) dafs das Santonin

$C_{15}H_{18}O_3$ durch Jodwasserstoffsäure zu Santoniger Säure $C_{15}H_{20}O_3$ reduziert wird, welche die Ketongruppe nicht mehr enthält, dagegen eine sekundäre Alkoholgruppe, und dafs die Santonigesäure auch kein Lakton liefert. 4) dafs die Santonigesäure durch Einwirkung der Wärme in Propionsäure und Bihydrodimethylnaphtol gespalten wird, entsprechend der Gleichung $C_{15}H_{20}O_3 = C_{12}H_{14}O + C_3H_6O_2$, und dafs das Bihydrodimethylnaphtol unter Wasserabspaltung in Dimethylnaphtalin verwandelt wird, welches dem Dibromnaphtalin entspricht, das die beiden Bromatome in demselben Ringe in der Parastellung enthält. 5) dafs die Santonigesäure beim Erhitzen mit Barythydrat im Bleibade Dimethylnaphtol abspaltet nach der Gleichung $C_{15}H_{20}O_3 = C_{12}H_{12}O + CO_2 + 2CH_4$, und dafs die Santonigesäure beim Destillieren über Zinkstaub Dimethylnaphtalin und Propylen bildet. Nach allen diesen Thatsachen wurden von Cannizzaro sowohl für das Santonin und die Santonigesäure, wie auch für mehrere andere Produkte aus Santonin Formeln aufgestellt, welche zwar dem chemischen Verhalten der einzelnen Verbindungen vollauf und in einfacher Art Rechnung trugen und das Santonin und die Santonigesäure als Derivate hydrierter Naphtaline hinstellten. Alles zusammen genommen dürfte aber als empirische Formel des Santonins



und der Santonigensäure



ermittelt worden sein.

Die neuesten Untersuchen von P. Gucci und Grassi-Cristaldi[1]) haben nun weiter ergeben, dafs bei der Oxydation der Dihydrosantinsäure (eines Reduktionsproduktes des Hyposantonins), des Hyposantonins und des Isohyposantonins mit Permanganat p-Dimethylphtalsäure, und dafs beim Destillieren von Santin-, Isosantinsäure, Dihydrosantin- und Dihydroisosantinsäure[1]) mit Baryt Äthyldimethylnaphtalin entsteht. Ohne auf die von Gucci und Grassi-Cristaldi aufgestellte, von der Cannizzaro'schen Formel abweichende Kon-

[1]) Berl. Ber. 24 Ref. 908.

stitutionsformel einzugehen, dürfte doch auch hier wieder als Besonderes des Santonins hervorzuheben sein, dafs in dem cyklischen Kern des Santonins zwei Methylgruppen in Parastellung stehen und dafs die Karboxylgruppe der Santoninsäure mit einem der beiden Kohlenstoffatome verbunden ist, welche in dem Äthyldimethylnaphtalin die Äthylgruppe ausmachen. Mit Zugrundelegung dieses Neueren gestaltet sich die empirische Formel des Santonins in folgender Art:

$$C_{11} H_{12} (CH_3)_2 \begin{matrix} CO \\ O \\ CO \end{matrix} >$$

Offenbar erscheinen gerade die obigen Untersuchungen für die Auffassung des Santonins in der gegebenen Art wertvoll.

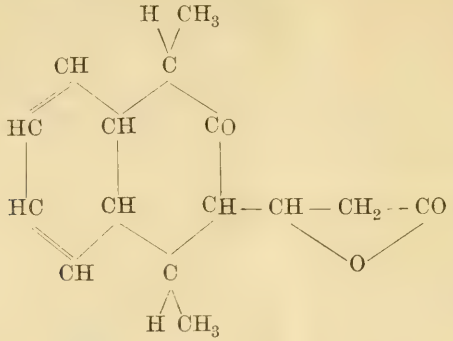
Doch auch hiermit kann die Frage nach der Konstitution des Santonins noch keineswegs erledigt sein, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, zu Naphtalinderivaten durch einfache Reaktionen zu gelangen: denn die Bildung des Naphtalinringes kann unter den obwaltenden Umständen erst vor sich gegangen sein. Berücksichtigt man nämlich, dafs sich aus der Santoninigensäure bei der Bildung von Naphtalinverbindungen stets drei Kohlenstoffatome entweder je für sich oder gemeinschaftlich (als Kohlensäure + Methan oder als Propionsäure) abspalten, dafs diese Kohlenstoffatome demnach vielleicht in der Beziehung von Isopropyl zu einander stehen werden, dafs die Anzahl der Kohlenstoffatome fünfzehn beträgt und dafs in dem Wurmsamen neben Santonin gleichzeitig Cineol auftritt, dann kommt man zur Ansicht, dafs das Santonin in naher Beziehung zu den Terpenen stehe. Das Verhältnis $3 \times C_5 H_8$ zu den Elementen des Santonins ist ein vollkommen analoges:

$3 \times C_5 H_8 = C_{15} H_{24}$ Kohlenwasserstoff.
$C_{15} H_{22} O$ Ketokohlenwasserstoff.
$C_{15} H_{22} O_2$ Oxyketokohlenwasserstoff.
$C_{15} H_{20} O_4$ Karboxy-Oxyketokohlenwasserstoff (Santoninsäure).
$C_{15} H_{18} O_3$ Santonin (Lakton).

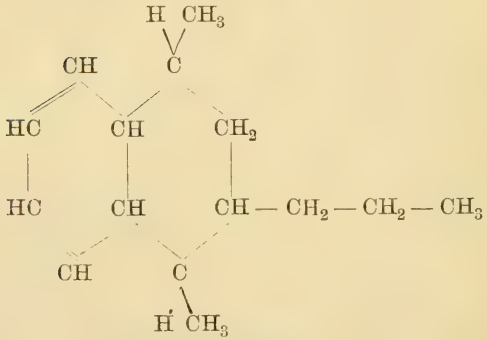
Diese Auffassung macht auch die zahlreichen als Iso-, Meta- und Paraverbindungen beschriebenen schon angedeuteten Modifikationen der einzelnen Grundformen verständlich: es erscheint hierbei das Santonin als das Lakton der Säure vielleicht einer eigenthümlichen Kampherart. Wenn daher Caunizzaro[1]) und Gucci und Grassi-

[1]) Berl. Ber. 18,2746

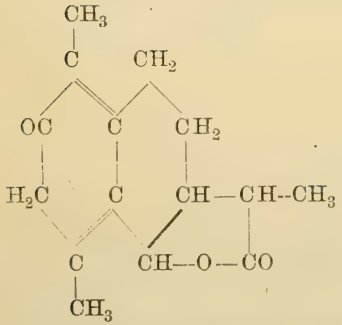
Cristaldi dem Santonin Formeln geben, aus welchen sich der zugehörige Kohlenwasserstoff ableiten läfst:



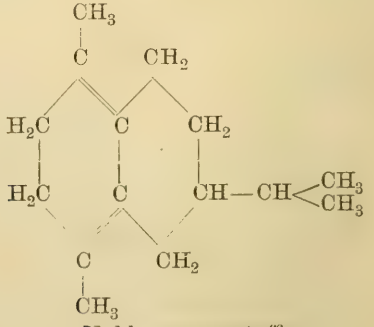
Santonin (Cannizzaro)



Kohlenwasserstoff.



Santonin (Gucci u. Grassi-Cristaldi)



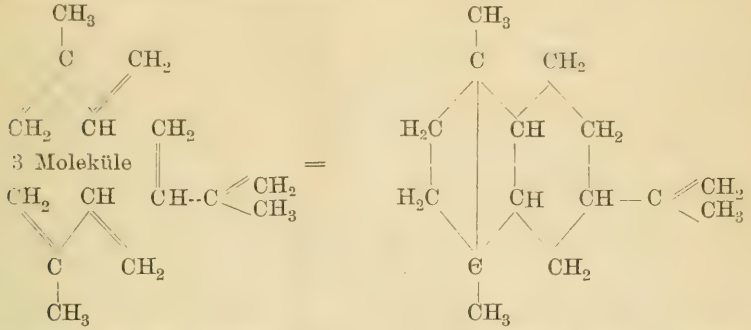
Kohlenwasserstoff

so läfst sich aus dem System C_5H_8, wenn man ihm die Formel

$$CH_3 . C . CH = CH_2$$
$$\|$$
$$CH_2$$

geben will, von welcher die Terpene abgeleitet werden, zunächst für

den Kohlenwasserstoff des Santonins noch eine Formel finden, in welcher eine Kamphenbindung vorkommt, und welche, da sie den Terpenen am nächsten kommt, eine gröfsere Wahrscheinlichkeit hat, als eine der beiden anderen:



Dafs ein solches System auch durch Umlagerung eine Isopropylgruppe

und isomere Formen erhalten kann, bedarf keiner weitern Ausführung. Nur der allgemein angenommenen Beziehung der Terpene zum Paracymol entsprechend erscheint hier das Santonin als das Lakton einer Ketooxyhexahydrodimethylnaphtalinpropionsäure.

Der von mir eingeschlagene Weg der Untersuchung bezweckt zunächst, das Verhalten des Santonins gegen Reduktionsmittel, Phosphorpentachlorid, Brom und Halogenwasserstoffsäure und das weitere Verhalten der so entstandenen Verbindungen gegenüber den vornehmlich in Betracht kommenden Reagentien klarzulegen. Auf dem eingeschlagenen Wege ist bisher entweder nichts, oder kaum etwas, oder etwas gefunden worden, welches mit den von mir gefundenen Resultaten wenig übereinstimmt. Auf diese Weise ist eine Kollision mit den italienischen Forschern keineswegs zu fürchten, da ich in den Arbeiten dieser ihren Weg der Untersuchung genügend gekennzeichnet glaube.

Auf Grund des Dargelegten ist es notwendig, für die Santoninabkömmlinge, wie sie im Folgenden beschrieben werden, neue Namen einzuführen, was für die Bezeichnung der älteren Verbindungen gleichfalls überaus wünschenswert wäre, da hier den Körpern oft Namen gegeben worden, unter welchen man offenbar etwas anderes versteht. Bei meinen Verbindungen gehe ich von dem obigen Kohlen-

wasserstoff $C_{15}H_{24}$ aus, welchen ich Santogenen nennen will, so dafs die Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$ als Ketooxysantogenensäure oder Oxohydroxysantogenensäure und das Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ als Ketosantogenenlakton oder Oxosantogenenlakton[1]) erscheint.

Reduktion des Santonins mit Natrium in alkoholischer Lösung.

Dioxysantogenensäure $C_{15}H_{22}O_4 = C_{13}H_{18}OH \begin{cases} CHOH \\ COOH \end{cases}$

10 g Santonin werden in 200 ccm 96 proz. Alkohol gelöst und in die Lösung, ohne sie zu kühlen, soviel zerschnittenes Natriummetall eingetragen, dafs Natriumalkoholat sich schliefslich ausscheidet. Dann wird das Ganze auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde lang erwärmt und nun zur Trockne eingedampft. Die zum Beginn der Reduktion sich rot färbende Lösung verblafst mit zunehmender Beendigung der Reduktion. Der Trockenrückstand wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure die Lösung zersetzt. Darauf wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der syrupöse Rückstand, aus welchem sich reichlich Krystalle ausscheiden, vorsichtig mit Äther in der Kälte behandelt, welcher vornehmlich die harzartigen Stoffe löst. Die wiederholt gedeckten Krystalle und die aus den Mutterlaugen von den Deckungen durch Wiederholung des Verfahrens weiter gewonnenen Krystalle werden aus Wasser, in welchen sie in der Hitze löslich sind, umkrystallisiert. — Durch Auskochen der Mutterlaugen, aus welchen sich freiwillig keine Krystalle mehr ausscheiden, mit Wasser läfst sich die Quantität des Reduktionsproduktes noch vermehren.[2])

Die Dioxysantogenensäure bildet weifse, spitzige Krystalle vom Schmelzpunkt 162—164 ° unscharf; sie ist in Alkohol und Äther leicht löslich, auch löslich in heifsem Wasser, ferner in den ätzenden Alkalien und unter Kohlensäure-Entwickelung in den Alkalikarbonaten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

a) 0,2192 g Substanz lieferten bei der Verbrennung im offenen Rohr mit Kupferoxyd 0,1587 g H_2O und 0,5426 g CO_2

---

[1]) Über die Bezeichnung „Oxo“ vergl. Anschütz Berl. Ber. 25, 1977.

[2]) Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Santonin konnten Cannizzaro und Sestini nichts Fafsbares finden.

b) 0,2259 g Substanz lieferten 0,1661 g H_2O und 0,5593 g CO_2
c) 0,2310 g „ „ 0,1718 g H_2O „ 0,5728 g CO_2
d) 0,2049 g „ „ 0,1525 g H_2O „ 0,5071 g CO_2

woraus folgen:

	Gefunden:				Berechnet für
	a	b	c	d	$C_{15}H_{22}O_4$
C	67,51	67,57	67,61	67,48	67,66
H	8,04	8,14	8,25	8,26	8,27

Das Silbersalz der Dioxysantogenensäure lieferte beim Einäschern aus 0,5662 g Substanz 0,1751 g Silber:

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{21}O_4Ag$
Ag = 28,95 Proz.	28,88 Proz.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Lösen der Säure in Kalilauge, Neutralisieren mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat als weifser krystallinischer an der Luft und namentlich beim Erwärmen mit Wasser sich schwärzender Niederschlag, welcher nur in konzentrierteren Lösungen entsteht und sich in Wasser reichlich löst. Für die Analyse war das Silbersalz nach dem vorsichtigen Auswaschen mit Wasser zuerst auf Thonplatten im Exsiccator und schliefslich im Wasserdampftrockenschranke getrocknet worden.

Die Dioxysantogenensäure ist dasjenige Reduktionsprodukt des Santonins, welches die Reduktion des Santonins zur folgenden Oxysantogenensäure vermittelt, zu welcher sie wohl gleichfalls wird reduziert werden können.

Reduktion des Santonins mit Jodwasserstoffsäure.

$$\text{Oxysantogenensäure } C_{15}H_{22}O_3 = C_{13}H_{18}OH \begin{cases} CH_2 \\ COOH \end{cases}$$

Durch Einwirkung von konzentrierter Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 120° bei Gegenwart von rotem Phosphor in der Siedehitze war von Cannizzaro und Carnelutti eine einbasische Säure von der Formel $C_{15}H_{20}O_3$ und dem Schmelzpunkt 178—179°, die Santonige Säure, erhalten worden, deren Bildung in zwei Phasen zu denken ist:

a) $C_{13}H_{18} \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} + H_2O = C_{13}H_{18}OH \begin{cases} CO \\ COOH \end{cases}$

Santonin — Santoninsäure

b) $C_{13}H_{18}OH \begin{cases} CO \\ COOH \end{cases} + 2HJ = C_{13}H_{17} \begin{cases} CHOH \\ COOH \end{cases} + H_2O + J_2$

Santoninsäure — Santonige Säure

Demnach entsteht in der Santonigen Säure ein eigentümliches Produkt, welches zwei Atome Wasserstoff weniger im Molekül besitzt, als man erwarten sollte.

Die Reduktion des Santonins habe ich nun in der Weise ausgeführt, dafs zunächst amorpher Phosphor, wenig destilliertes Wasser oder verdünnte Jodwasserstoffsäure und Jod in einem Kolben aufeinander einwirken gelassen wurde, so dafs eine höchst konzentrierte Jodwasserstoffsäure bei noch überschüssigem Phosphor entstand, in welche gepulvertes Santonin eingetragen wurde. Beim Erwärmen tritt energische Reaktion ein und die Reduktion vollzieht sich unter Vermittelung eines Jodwasserstoff-Additionsproduktes. Nach kurzem Erhitzen setzt man zum Zwecke des Löslichbleibens etwas Eisessig zu, filtriert von dem Phosphor ab, welchen man mit Alkohol oder Eisessig auswäscht, nimmt das in Lösung befindliche Jod mit schwefeliger Säure weg und versetzt die Lösung mit Wasser. Der getrocknete krystallinische Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol unkrystallisiert. — Das Filtrat von dem Niederschlag giebt beim Eindampfen weitere Anteile des Reduktionsproduktes.

Wie aus den Analysenwerten hervorgeht, ist das Reduktionsprodukt die Santonige Säure Cannizzaro's nicht, sondern entsprechend der erwarteten Formel $C_{15}H_{22}O_3$ zusammengesetzt, wie auch der Schmelzpunkt 174° mit dem der Santonigen Säure nicht übereinstimmt. Die Säure ist einbasisch und löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Das Silbersalz der Oxysantogenensäure, welches als weifser amorpher Niederschlag durch Fällen des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten wird, wird beim Erwärmen mit Wasser noch energischer reduziert, als das Silbersalz der Dioxysantogenensäure. Die Oxysantogenensäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol und Benzol in feinen Nädelchen und hat die Eigenschaft, sich mit Ätznatron, ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer Temperatur von 200° verschmelzen zu lassen. Es hat aber den Anschein, als wenn durch das Verschmelzen mit Ätznatron kleine Verunreinigungen weggenommen würden. Denn die aus der Lösung der Schmelze mit Salzsäure gefällte Säure liefert beim Krystallisieren stets grofse, mehr oder minder feine Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. Die feinen Nadeln ballen sich wie Koffeïnkrystalle zusammen.

Die Analysenwerte sind folgende:

I. bei der nicht mit Ätznatron verschmolzenen Substanz:

a) 0,2283 g Substanz lieferten bei der Verbrennung im offenen Rohr mit Kupferoxyd 0.1772 g H_2O und 0,6015 g CO_2

b) 0,1988 g Substanz lieferten 0,1561 g H_2O und 0,5247 g CO_2

c) 0,2211 g „ „ 0,1748 g H_2O „ 0,5836 g CO_2

woraus folgen:

	Gefunden:			Berechnet für
	a.	b.	c.	$C_{15}H_{22}O_3$
C =	71,85	71,98	71,98	72,00
H =	8.62	8,83	8,78	8,80

II. bei der mit Ätznatron verschmolzenen Substanz:

0,0889 g Substanz lieferten 0,0698 g H_2O und 0,2335 g CO_2

Gefunden:	Berechnet:
C = 71,85 Proz.	72,00 Proz.
H = 8,72 „	8,80 „

III. Bei dem Silbersalz

a) 0,40365 g bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1220 g Ag.

b) 0,1871 g lieferten 0,0563 g Ag.

Gefunden:		Berechnet für
a	b	$C_{18}H_{21}O_3$ Ag
Ag = 30,22 Proz.	30,106 Proz.	30,18 Proz.

Die Vergleichswerthe zwischen der Santonigen Säure $C_{15}H_{20}O_3$ und der Oxysantogenensäure sind aber:

$C_{15}H_{20}O_3$: C = 72,17 Proz.; H = 8,06 Proz.
$C_{15}H_{22}O_3$: C = 72,00 „ H = 8.80 „
$C_{15}H_{19}O_3$ Ag : Ag = 30,35 Proz.
$C_{15}H_{21}O_3$ Ag : Ag = 30,18 „

Es wirft sich nun die Frage auf, da durch Reduktion des Santonins $C_{13}H_{18}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}$ mit Jodwasserstoffsäure zwei Reduktionsprodukte der Formel $C_{15}H_{22}O_3$ entstehen können: $C_{13}H_{18}OH\begin{cases}CH_2\\COOH\end{cases}$ und $C_{13}H_{19}\begin{cases}CHOH\\COOH,\end{cases}$ welches dieser beiden Reduktionsprodukte die Oxysantogenensäure ist. Die letztere Formel entspricht der Auffassung Cannizzaro's für die Bildung der Santonigen Säure, welche zur Laktonbildung nicht befähigt ist. Für die erstere Formel dagegen spricht Folgendes. —

Aus der Reduktion des Santonins zur Dioxysantogenensäure ist hervorgegangen, das der Übergang der Santoninsäure in ihr Lakton

keineswegs den Grund in der Stellung der Hydroxylgruppe zur Karboxylgruppe der Santoninsäure hat. Vielmehr bedingt die Ketongruppe CO die Laktonbindung, welche nicht eintritt, wenn die Reduktion jener Gruppe zum entsprechenden Alkoholrest CHOH erfolgt ist, aber erhalten bleibt, wenn das Sauerstoffatom der Ketongruppe zu einer Kondensation verwendet wird. In dem Santoninoxim und in der Phenylhydrazinverbindung liegen noch Laktone vor. Auch die beiden folgenden Reduktionsprodukte des Santonins, das α und β Santogendilakton sind Laktone. Auch liegt in der Anschauung, dafs bei der Bildung der Oxysantogenensäure die Reduktion des Santonins entsprechend der Auffassung Cannizzaro's für die Bildung der Santonigen Säure sich vollzogen habe, offenbar etwas Gezwungenes, wenn man an die bisher beobachteten Isomerien in der Santoninreihe denkt. Jedoch bietet, wie mir scheint, das folgende α und β Santogendilakton, in welchen die Laktonbindung unverändert (α) oder variirt (β) enthalten ist, ein Mittel, die Frage nach dem Reduktionsverlauf des Santonins durch Jodwasserstoffsäure zu lösen. Beide Verbindungen sollen der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure ausgesetzt werden und die Reduktion der beiden Laktone zu Säuren dürfte für eine Reduktion im Sinne Cannizzaro's, die Nichtreduzirbarkeit aber für die obige Formel $C_{13}H_{18}OH \begin{cases} CH_2 \\ COOH \end{cases}$ sprechen. Die Überführung des Hyposantonins und Isohyposantonins in Dihydrosantoninsäure und Dihydroisosantoninsäure[1]) dürfte für eine Erklärung im Sinne Cannizzaro's kaum in Betracht kommen, da Hypo- und Isohyposantonin vom Santonin weiter entfernt stehen.

Reduktion des Santonins mit Zink und Essigsäure.

α-Santogendilakton $(C_{15}H_{18}O_2)_2$.

Löst man Santonin (15 g) in einer Mischung von Eisessig (100 g) und 96 proz. Alkohol (50 g) auf und trägt in die heifse Flüssigkeit nach und nach Zinkstaub ein, so dafs noch reichlich Zinkstaub ungelöst bleibt, so tritt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit Reduktion ein. Nach kurzer Einwirkung filtrirt man von dem überschüssigen Zinkstaub ab, kocht letzteren mit Weingeist aus und versetzt die vereinigten heifsen Filtrate mit soviel heifsem destillirtem Wasser, bis Trübung eintritt. Beim Erkalten krystallisiren nun gelbe feine

[1]) Gucci und Grassi-Cristaldi Berl. Ber. 24 Ref. 908.

Nadeln aus, ebenso nach Entfernen dieser auf weitern Zusatz von Wasser zur Mutterlauge. Nachdem wird das Filtrat von den letzten Krystallen eingedampft und mit Wasser gefällt, wobei wieder Anteile des Reduktionsproduktes erhalten werden. Diese letztern Anteile sind aber mehr oder weniger verunreinigt mit einer noch nicht weiter untersuchten Verbindung von dem Schmelzpunkt 163—164°, welche sich vermöge ihrer leichtern Löslichkeit in Alkohol leicht von dem eigentlichen Reduktionsprodukt trennen läfst. Aus der alkoholischen Lösung durch Auskrystallisiren gewonnen und aus Wasser umkrystallisirt, gleicht der bei 163—164° schmelzende Körper in seinem Aussehen und durch die Gelbfärbung am Sonnenlichte vollständig dem Santonin, von dem er sich aufser durch den Schmelzpunkt namentlich durch die Gelbfärbung unterscheidet, welche eintritt, wenn man zur alkoholischen Lösung desselben etwas alkoholische Kalilauge gibt, wodurch die Santoninlösung rot wird. Die weitere Untersuchung dieser Verbindung ist vorläufig aber nicht beabsichtigt gewesen.

Das eigentliche Reduktionsprodukt wird entweder aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, oder aus alkoholischer Essigsäure, der man nach der Lösung etwas Wasser zugiebt, umkrystallisiert. Durch wiederholtes Umkrystallisieren gelingt es, das Reduktionsprodukt in feinen weifsen, nur noch mit einem Stich ins Gelbe oder Gelbgrüne versehenen Nädelchen von dem Schmelzpunkte 200—201° zu erhalten.

Die Analyse der Verbindung führt zu der Formel $C_{15}H_{18}O_2$.

a) 0,1665 g. Substanz lieferten bei der Verbrennung im offenen Rohr mit Kupferoxyd 0,1174 g H_2O und 0,4770 g CO_2.
b) 0,1522 g Substanz lieferten 0,1094 g H_2O und 0,4352 g CO_2.
c) 0,180 g Substanz lieferten 0,1264 g H_2O und 0,5155 g CO_2.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{15}H_{18}O_2$.	a	b	c
C = 78,25 Proz.	78,13;	77,98;	78,05.
H = 7,825 „	7,83;	8,05;	7,802.

Da aber aus der Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode hervorging, dafs dem folgenden β Santogendilakton die Formel $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ zukommt, so mufs auch dem αLakton die gleiche verdoppelte Formel $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ gegeben werden. Auch ist das Lakton nicht identisch mit dem von Grassi-Cristaldi[1]) aus dem

[1]) Berl. Ber. 22. Ref. 732.

Hydrazon und von Gucci[1]) aus dem Oxim des Santonins erhaltenen Hyposantonin $C_{15}H_{18}O_2$ (Sch. P. 152°) resp. Isohyposantonin (Sch. P. 168,5°).

In wässeriger Lösung der ätzenden Alkalien ist das Lakton äufserst schwer löslich; leicht tritt aber Lösung beim Erwärmen mit alkoholischer Lauge ein. Durch Zusatz von Säuren zur alkalischen Lösung wird die dem Lakton entsprechende Oxysäure resp. das Lakton selbst nicht wieder erhalten, sondern ein Isomeres: Das

β Santogendilakton $(C_{15}H_{18}O_2)_2$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird die alkoholisch-alkalische Lösung des α Laktons[2]) zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit Salzsäure gefällt. Es entsteht ein weifser Niederschlag der dem Lakton entsprechenden Säure, die sich auf sofortigen Zusatz von Natronlauge wieder löst, alsbald aber in ihr Lakton in der sauren Flüssigkeit übergeht.

Zum Unterschied vom α Lakton schmilzt das β Lakton unter Bräunung bei 260—261°, nachdem vorher schon Gelbfärbung eingetreten ist. In Alkohol ist das Lakton schwierig löslich. Aus heifsem Alkohol und heifsem Eisessig und aus alkoholischen und eisessigsauren Lösungen nach dem Zusatz von Wasser läfst sich die Verbindung umkrystallisieren und stellt dann feine weifse Nädelchen dar.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

a) 0,1074 g Substanz lieferten 0,0759 g H_2O und 0,3077 g CO_2
b) 0,0991 g Substanz lieferten 0,0723 g H_2O und 0,2845 g CO_2

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$	Gefunden a	Gefunden b
C = 78,25 Proz.	78,19;	78,28.
H = 7,825 „	7,85;	8,10.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode läfst keinen Zweifel, dafs dem Lakton die Formel $(C_{15}H_{18}O_2)_2$ zukommt. Herr Professor Dr. Beckmann in Gieſsen hatte die grofse Güte, solche Molekulargewichtsbestimmung ausführen und mir die folgenden Ergebnisse zukommen zu lassen, wofür ich Herrn Professor Dr. Beckmann meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

---

[1]) Berl. Ber. 22. Ref. 731.

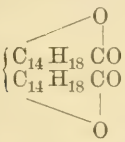
[2]) Mit der Bezeichnung α und β Lakton soll nichts weiter angedeutet werden, als dafs das eine Lakton das unmittelbare, das andere das mittelbare Reduktionsprodukt des Santonins ist.

Das Lösungsmittel war Eisessig vom Schmelzpunkt 15,8°, die Molekular-Erniedrigung 39°.

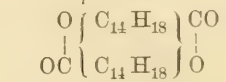
Gewicht des Eisessig	Gewicht der Substanz.	Erniedrigung.	g Substanz auf 100 g Eisessig.	Molekulargewicht.
18,89 g.	0,1727 g	0,085°	0,914	419
18,58 „	0,1396 „	0,067°	0,751	437
18,58 „	0,2658 „	0,127°	1,43	439

Das Auftreten dieser beiden isomeren Laktone legt die Frage nach der Ursache der Verschiedenheit vor und es bleibt zunächst die Wahl zwischen der Annahme zweier stereomeren Formeln im Sinne von Fumar- und Maleinsäure oder der Annahme eines laktidartigen Laktons, was mir augenblicklich wahrscheinlicher ist, so dafs dem α und β Lakton folgende empirischen Formeln zukommen könnten:

α Lakton



β Lakton



Die andere Annahme stereomerer Isomerie, wie sie für die grofse Anzahl der Iso-, Para- und Metaderivate des Santonins sonst wohl zutreffend sein mufs, scheint mir ausgeschlossen. Ob endlich die Reduktion des Santonins zum α Lakton so vor sich gegangen ist, wie dieses von der Reduktion aromatischer Aldehyde durch Zinkstaub und Eisessig, wobei Verbindungen vom Typus des Stilbens[1]) erhalten werden, bekannt ist, mufs noch dahingestellt bleiben. Es kommt hier das Verhalten gegen Brom und vielleicht auch die Oxydation des Laktons in Betracht und ich will nur noch erwähnen, dafs durch Oxydation des Laktons mit Brom in alkalischer Lösung eine schön krystallisirende Säure erhalten wird.

Mit den angeführten drei Reaktionen sollen die Versuche der Reduktion beschlossen sein. Die erhaltenen Resultate entsprechen bekannten Thatsachen aus analogen Prozessen, wenn sie auch unverkennbar mit den Ergebnissen der Untersuchungen der italienischen Chemiker nicht harmonieren. Denn abgesehen von der Bildung der Oxysantogenensäure durch Reduktion des Santonins mit Jodwasser-

[1]) Unter der Voraussetzung solcher Analogie habe ich die Laktone Santogendilaktone genannt.

stoff und abgesehen von dem Umstande, dafs Cannizzaro und Sestini bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Santonin nichts Fafsbares erreichen konnten[2]), hätte man bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoholischem Eisessig nicht die Bildung des Dilaktons sondern wegen der Analogie die Bildung des Hyposantonins erwarten müssen und da durch Reduktion mit Natrium die Dioxysantogenensäure erhalten wird, so klingt die Interpretation Gucci's und Grassi-Cristaldi's beziehungsweise Francesconi's[1]) für die Entstehung des Hyposantonins beziehungsweise des Hyposantonsäureäthers aus dem Santoninoxim beziehungsweise dem Oxim des Santonsäureäthers mit der Bildung der Dioxysantogenensäure wenig übereinstimmend. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die den Oximen entsprechenden unbeständigen Amine sollen nach den Genannten die den Aminen entsprechenden Alkohole intermediär gebildet werden, welche aber sofort Wasser abspalten und die Hypoverbindungen geben:

$-CH_2$	$-CH_2$	$-CH_2$	$-CH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\Vert$
$-C:NOH$	$-CH.NH_2$	$-CH.OH-$	$-CH$
Oximrest	Aminrest	Alkoholrest	Hypoverbindung

Die Dioxysantogenensäure und wohl auch die durch Reduktion der Santonsäure mit Natriumamalgam nach Cannizzaro entstehende Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$ enthalten offenbar die Bindung $-CH_2-$ in stabiler Form. Da beide Verbindungen nicht identisch

$\vert$

$-CH\,OH$

sind, so ständen wir vor der Annahme von vier Santoninabkömmlingen mit der Bindung $-CH_2-$, von welchen zwei labile unter

$\vert$

$-CH\,OH$

Wasserabspaltung in ihre „Hypo"-Verbindungen übergehen. Wenn so etwas auch nicht gerade unmöglich wäre, so dürfte doch eine weitere Klärung noch nothwendig sein. Ueber die Einwirkung des Acetanhydrids auf die Dioxysantogenensäure soll später berichtet werden. Das Produkt der Einwirkung krystallisirt in schönen grofsen aber schwer zu erhaltenden Krystallen. Aufser den obigen

[1]) Berl. Ber. 25 Ref. 464.
[2]) Berl. Ber. 6. 1201.

Reaktionen dürfte für die Untersuchung des Santonins noch das später zu beschreibende Produkt der Einwirkung von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Santonin und das Produkt der Einwirkung von Brom auf Santonin beachtenswert sein. Das letztere läfst sich durch Anilin und Alkali leicht entbromen, gleicht aber in seinen Eigenschaften durchaus nicht dem von Cannizzaro und Sestini erhaltenen Produkt.

Darmstadt, den 8. August 1892.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat.

Beiträge zur Kenntnis der Geoffroyarinden.

Von Otto Hiller-Bombien.

(Eingegangen den 2. VII. 1892.)

Die Rinden, welche unter dem Namen der Geoffroyarinden, der Kohlbaumrinden (Cabbagetreebarks, der Wurmrinden (Wormbarks), gegen Ende des vorigen Jahrhunderts als Anthelminthica in den Arzneischatz eingeführt wurden, sind heutzutage wiederum fast gänzlich in Vergessenheit geraten. Schon in der Litteratur der dreifsiger Jahre dieses Jahrhunderts, um welche Zeit die Geoffroyarinden noch häufig zur Anwendung gelangten, finden wir bereits die Angaben, dafs die Wurmrinden durch andere kräftiger wirkende und zuverlässigere Mittel ersetzt werden sollten. Gegenwärtig ist man wohl gänzlich vom therapeutischen Gebrauch dieser Rinden zurückgekommen, da sie aus fast allen Pharmakopoeen gestrichen sind. Nur die belgische Pharmacopoe führt noch in ihrer Materia pharmaceutica „*Cortex Geoffroyae surinamensis*“ auf.

Bereits im Jahre 1755 soll der Chirurg Duguid auf Jamaica, aufmerksam gemacht durch den Gebrauch, welchen die Eingeborenen davon zu machen pflegten, die Rinde als Wurmmittel empfohlen haben. Darauf hat der Priester und Arzt Macari in Surinam die wurmwidrige Wirkung der Rinde kennen gelehrt und im Jahre 1770 Mitteilungen darüber nach Europa gemacht. Der Utrechter Apotheker Juliaans soll zuerst in den Besitz dieser Rinde gelangt sein. Die älteste Pharmakopoe, in der die Rinde Aufnahme fand, ist die Edinburger von 1783. In die Londoner Pharmakopoe wurde sie im Jahre 1788 auf-

genommen. Auch in der Russischen Pharmakopoe von 1798 finden wir bereits *Cortex Geoffroyae jamaicensis.*

Seit jener Zeit sind die sogenannten jamaicanischen und surinamensischen Geoffroyarinden zugleich mit einer Anzahl Verfälschungen im Handel erschienen, noch ehe die pharmakognostische Kenntnis derselben einigermafsen verbreitet war. Dieser Umstand hat zu beklagenswerter Verwirrung Anlafs gegeben. Vergleichen wir die Aussprüche der damaligen Pharmakognosten, so finden wir, dafs diese sehr verschiedener Meinung waren, und in ihren Auseinandersetzungen sich durchaus nicht zu einigen vermochten, bis dann in den vierziger Jahren die Kontroversen über diesen Gegenstand allmählich aufhören, weil das Mittel aus dem europäischen Arzneischatz schwindet. Es wäre ein undankbares Unternehmen, wollte ich versuchen, die verschiedenen Schilderungen, welche von den Geoffroyarinden damals geliefert wurden, hier zu reproduzieren, und auf diese Weise jenes Gewirr von Meinungsverschiedenheiten wieder ans Licht zu ziehen. Ich will mich daher, indem ich mir vorbehalte während der Beschreibung meiner Rinden auf einige Ansichten der älteren Pharmakognosten zurückzukommen, hier darauf beschränken, die Umstände anzuführen, die mir zu behaupten gestatten, dafs die von mir untersuchten Geoffroyarinden durchaus Anspruch auf Echtheit machen dürfen, denn dadurch allein ist es mir gelungen, ein selbständiges Urteil in dieser Frage zu erlangen.

Prof. Dr. G. Dragendorff war so liebenswürdig, mir bei meiner Untersuchung die pharmakognostische Sammlung des pharmaceutischen Instituts der hiesigen Universität zur Verfügung zu stellen. In dieser Sammlung befinden sich Exemplare von Geoffroyarinden aus der Sammlung verschiedener Pharmakognosten, darunter Wiggers und namentlich Martiny's, welcher Letztere in seiner „Encyklopädie der medizinisch-pharmaceutischen Naturalien- und Rohwarenkunde," in der er die Geoffroyarinden recht ausführlich behandelt, darauf hinweist, dafs seine Rindenmuster noch von Murray selbst herrühren. Murray (Apparat. medicam.) stützt sich wiederum auf seine von Wright erhaltenen Muster, und letzterer ist es, der in Jamaica selbst zuerst eingehendere Studien über die Rinde und ihre Stammpflanze angestellt hat. Murray führt noch als weiteren Beweis für die Echtheit seiner Rinden an, dafs die Beschreibung die Chamberlain (der gleichfalls selbst in Jamaika war) von diesen Rinden gegeben, genau auf die Muster passe, die ihm Wright aus Jamaika mitgebracht.

Was die Stammpflanze der Geoffroyarinde anbelangt so sind die Forscher darüber einig, dafs sie ein zu den Papilionaceen gehöriger Baum sei. Die von ihnen gelieferten Charakteristica der Mutterpflanze sind meist aus den Arbeiten Wright's und Murray's entnommen, und selbst da, wo die Quellen von den Verfassern nicht angegeben, glaube ich die meist recht mangelhaften Beschreibungen als Excerpte

aus den oben genannten Werken bezeichnen zu dürfen. Leider ist es mir nicht gelungen der Werke Wrigt's und Murray's habhaft zu werden. Th. W. C. Martius[1]) liefert in seinem Nachtrag zu Guibourt's Warenkunde die ausführlichste Beschreibung, die ich finden konnte und die ich daher in Kürze wiedergeben will. Es ist ein Baum von ziemlicher Gröfse. Die fufslangen Blätter sind unpaarig gefiedert: die Fiederblättchen, 5—9 an der Zahl, sind kurz gestielt, oval und ungefähr 3 Zoll lang. Die blassroten, schmetterlingsförmigen Blüten stehen in grofsen, aufrechten Rispen. Der kurze glockenförmige Kelch endet in 5 kleine Zähne. Der Fruchtknoten ist breitgedrückt und gewimpert. Der Same wird von einer harten einfächrigen Hülse umschlossen.

In seinem Artikel über „Semen Angelin" erwähnt derselbe Autor, dafs die Früchte von *Geoff. inermis* sehr viel Ähnlichkeit mit den Angelinsamen besitzen, obwohl er nicht behaupten wolle, dafs die von seinem Bruder als Mutterpflanzen der Angelinsamen aufgestellten Geoffroyaarten (*Geoff. vermifuga* und *Geoff. spinulosa Mart.*) der *Geoffroya inermis* sehr ähnlich seien. Guibourt schreibt in seiner *Histoire naturelle des Drogues simples*" über die Samen der Geoffroya folgendermafsen: „*Les arbres s'éloignent des autres Légumineuses par leur fruit, qui est un drupe semblable à celui des Amygdalées, de la famille des Rosacées; nous en parlerons tout à l'heure sous le nom d' Angelin, qu'on leur donne au Brésil.*

Bondt und Murray, nach Guibourts's Ansicht Jacquin, haben der Pflanze dem berühmten Geoffroya St. Hilaire zu Ehren den Namen *Geoffroya* (od. Geoffroea) beigelegt, wärend spätere Forscher (Humboldt, Bonpland, Kunth) sie als *Andira* bezeichnen und sie gleichfalls zur Familie der Papilionaceen und zwar zur Gruppe der Dalbergiae zählen.

Die beiden damals im Handel vorkommenden Geoffroyarinden wurden von den Pharmakognosten auch in ihren Mutterpflanzen auseinander gehalten, und zwar soll *Cortex Geoffroyae jamaicensis* von *Geoffroya jamaicensis Murray — Geoffroya inermis Wright — Andira inermis Kunth* stammen, *Cortex Geoffroyae surinamensis* dagegen von *Geoffroya surinamensis Murray et Bondt — Geoffroya retusa Lamark — Andira retusa Kunth.*

Die beiden Species müssen jedoch sehr viel Übereinstimmung zeigen, da nur selten zu ihrer Unterscheidung dienende Merkmale aufgeführt werden, öfter hervorgehoben wird nur, dafs die Fiederblättchen der *Andira inermis* spitz, während die der *Andira retusa* stumpf sind. Hüttenschmid[2]), der diese Angaben aus den Arbeiten Murray's excerpirt, schreibt, dafs die *Geoffroya surinamensis „inermis"* und mit *foliis*

[1]) Th. W. B. Martius. Pharmakognosie als Nachtrag zu Guibourt's Warenkunde. Nürnberg 1830 III pag. 232.

[2]) Hüttenschmid. Diss. inauguralis chemica sistens analysin chemicam corticis Geoff. jamaic. nec non Geoff. surin. Heidelbergae 1842.

pinnatis quadrijugis cum impari, pinnis ovalibus obtusis, racemis compositis begabt sei. Nikolai Bondt[1]) führt an, dafs die *Geoff. jam.* sich von der *Geoff. sur.* durch *foliolis ovatis, acuminatis, calyce colorato, profunde purpureo, vexillo introrsum concavo et carina monopetala* unterscheide, giebt aber zu, dafs es möglicherweise sich hier nur um Varietäten handle.

Ist es schon schwierig in der Litteratur Angaben über unterscheidende Merkmale für die Mutterpflanzen der jamaikanischen und surinamensischen Geoffroyarinden, aufzufinden, so ist es noch ungleich schwieriger, die beiden Rinden selbst nach den Angaben der Autoren auseinander zu halten, abgesehen freilich von den übrigens häufig vorkommenden Fällen, in denen eine grobe Verfälschung für eine echte Rinde gehalten wird.

J. Moeller, der den Artikel, *Geoffroya* in der Real-Encyclopädie der gesamten Pharmacie[2]) verfafst hat, sagt daher in diesem Artikel, welcher zugleich das Neueste darstellt, was ich an Meinungsäufserungen über diesen Gegenstand finden konnte, dafs die Verschiedenheit der als jamaikanisch und surinamensisch auseinandergehaltenen Rinden durchaus nicht erwiesen sei.

Moeller beschränkt sich auf die makroskopische Charakteristik wie sie die *Pharmacopoea belgica* liefert, die auch ich hier wiedergeben will; *Son écorce est en morceaux longs, aplatis, d'une épaisseur variable suivant l'âge et la partie de l'arbre d'où provient, pesants, garnis d'un épiderme brun cendré, couvert de petits lichens grisâtres; à l'interieur, elle est fibreuse et d'un rouge noirâtre entremêlé de stries ou de points d'un brun clair. L'odeur de cette écorce est nulle et sa saveur amère et un peu astringente.*

Wenn ich seiner Behauptung beistimme, so veranlafst mich dazu unter anderem der Umstand, dafs Martiny, der wohl als hervorragendste Autorität in der Frage zu betrachten ist, eine allerdings nur makroskopische Beschreibung der beiden Rinden liefert, welche meiner Ansicht nach so wenig Verschiedenheit aufweist, dafs dieselbe, die allen Pflanzen und auch Pflanzenteilen eigentümliche Variabilität nicht überschreitet, und daher als unwesentlich zu betrachten ist.

Ferner habe ich bei meiner histologischen Untersuchung an authentischen Exemplaren der beiden Rinden, aus der Martiny'schen Sammlung etc. keine wesentlichen Unterschiede nachweisen können. Die histologischen Verhältnisse dieser Rinde stimmen auch mit denjenigen überein, die ich an Rinden beobachten konnte, welche ich als von *Andira inermis* stammend von Christy & Co. aus London neuerdings bezogen habe, und die das Material für meine chemische Analyse lieferten.

---

[1]) N Bondt. Diss. de Cort. Geoff. surinam. Lugdunum Batavorum 1788.

[2]) Real-Encyclopädie der gesamten Pharmacie, 1888. Band IV, pag. 574.

Die aufserordentliche Verschiedenheit, welche einige ältere und jüngere Pharmakognosten (Goebel[1]), Martius[2]), Wiggers[3]), Berg[4]) zwischen der jamaikanischen und surinamischen Rinde, sowohl makroskopisch, als mikroskopisch gefunden haben, beruht darauf, dafs diese Autoren als jamaikanische Rinde, seltener als surinamische, eine gelbe, berberinhaltige Rinde beschrieben haben, von welcher schon Murray und Martiny ausdrücklich angeben, dafs sie als Verfälschung zu betrachten sei.

Auch mir standen verschiedene Exemplare dieser gelben Rinde zur Verfügung. Und wie aus den nachfolgenden Untersuchungen zu ersehen, zeigt der mikroskopische Bau dieser gelben und der grauen Rinde so viel Verschiedenheit, dafs man die Stammpflanze der einen und der anderen kaum zu einer Familie, geschweige denn zu einer Gattung wird zählen können. Vielmehr zeigen die vergleichenden Untersuchungen, welche ich zwischen diesen gelben und einigen Xanthoxylonrinden angestellt, dafs sie mit den letzreren die gröfste Ähnlichkeit aufweisen.

Wie schon oben erwähnt, konnte ich aufser der kurzen Notiz von Moeller keine neueren Mitteilungen über Geoffroyarinden auffinden. In der Apotheker-Zeitung[5]) von 1889 findet sich zwar ein kurzer Artikel ohne Quellenangabe, aber man erkennt sofort, dass die darin enthaltenen Mitteilungen auf ältere Autoren zurückzuführen sind.

A. Pharmakognostischer Teil.

Im Nachfolgenden will ich zunächst eine Beschreibung der Geoffroyarindenmuster geben, wie sie in der pharmakognostischen Sammlung des pharmaceutischen Instituts der hiesigen Universität vorhanden sind. Um nicht zu fortwährender Wiederholung genötigt zu sein, werde ich zuerst eine Charakteristik der Geoffroyarinde geben, welche ich nach dem Vorausgeschickten für echt zu halten berechtigt bin. Diese Charakteristik ist das Ergebnis des Studiums der als jamaicensisch und als surinamensisch bezeichneten Rinden, zwischen welchen ich, wie erwähnt, keinen wesentlichen Unterschied finden konnte. Daran schliefse ich dann die Besprechung der ein-

---

[1]) F. Goebel und G. Kunze. Pharmaceutische Warenkunde Eisenach 1827—29, Bd. I, pag. 201—203, Tafel XVIII.

[2]) Th. W. Ch. Martius. Pharmakognosie des Pflanzenreiches. Erlangen 1832.

[3]) Wiggers, Pharmakognosie. Göttingen 1857.

[4]) Berg. Pharmaceutische Warenkunde. Berlin 1863.

[5]) Apotheker-Zeitung. IV. Jahrgang 1889, pag. 666.

zelnen Rindenmuster, bei denen ich nur die Abweichungen von dem Allgemeinen angeben werde.

Die bei meiner Untersuchung angewandte Methode zur Herstellung guter Dünnschnitte, namentlich, wo es sich um Dauerpräparate handelte, ist im wesentlichen dieselbe, welche J. Parfenow[1]) beschrieben hat.

Um mich über die verholzten und unverholzten Gewebe besser zu orientieren, nahm ich Färbungen mit Methylgrün, Fuchsin, Saffranin für verholzte, und solche mit Haematoxylinlösung oder Alaunkarmin für unverholzte Gewebe vor. Doppelfärbungen gelangen mit Methylgrün und Alaunkarmin. Die Callusbelege der Siebplatten wurden durch Anilinblau meist sehr schön tingiert. Zur Isolierung von Bastfasern und Steinzellen bediente ich mich der Schulz'schen Mazerationsflüssigkeit.

Beschreibung der Geoffroyarinde.

Die Rinde kommt in ziemlich festen Stücken von verschiedener Dicke und Länge, oft bis zu 40—50 cm lang, vor. Sie ist gewöhnlich nur wenig gekrümmt; nur die dünnen Rinden sind mitunter zu Röhren zusammengerollt. Die Aufsenfläche ist stellenweise von weifslich-grauer, verhältnismäfsig dünner Borke bedeckt; an älteren Rinden finden sich auch häufig Flechten. Wo die Borke fehlt, tritt eine rostrote Färbung hervor. Die Innenfläche ist verschieden, gelbgrau bis schwarzgrau, am häufigsten mit schwarzgrauen Flecken auf hellgrauem Grunde versehen. Bei Rinden, die lange in der Sammlung gelegen, sind natürlich alle Färbungen beträchtlich nachgedunkelt. Ferner finden wir auf der Innenfläche axial verlaufende, erhabene Streifungen, welche durch Bastfaserbündel bedingt sind, die beim Zusammentrocknen des jungen, zarten Parenchyms zu Tage treten.

Der Bruch ist leicht zu bewerkstelligen und läfst eine sehr faserige Struktur erkennen. Ein Geruch ist nicht vorhanden, nur nach Kochen des Rindenpulvers mit Alkohol beobachtet man, bei dem Abdunsten desselben, einen an Pflaumen, erinnernden Geruch. Der Geschmack ist etwas adstringierend. Je nach dem Alter der

[1]) J. Parfenow. Chem. pharmakog. Untersuchung d. braunen amerik. Chinarinden aus d. Samml. pharm. Inst. in Dorpat. Dissertation. Dorpat, 1885.

Rinde sind die Epidermis, die primäre Rinde und selbst auch Teile der sekundären Rinde durch Borkebildung verloren gegangen.

Das Periderm wird aus meist tafelförmigen, seltener quadratischen, zu radialen Reihen angeordneten Korkzellen gebildet. Die Korkzellen sind gewöhnlich dünnwandig oder nur wenig verdickt und getüpfelt. Ihr Lumen beträgt in tangentialer Richtung 0,03—0,06 mm, seltener (bei den quadratischen) 0,02 mm, in radialer Richtung 0,015—0,02 mm. Mitunter ist eine tangentiale Reihe von Korkzellen mit einem braunen Inhalt erfüllt; das Periderm pflegt dann an diesen Stellen auseinander zu blättern. Überhaupt zeigt die Borke die Tendenz früh abzufallen, so dafs an der Rinde gewöhnlich nur eine Korklage oder höchstens zwei vorhanden sind. Das in letzterem Falle zwischen den Korkschichten liegende Parenchym trägt je nach der Tiefe des Eingreifens der Phellogenschicht die Elemente der Mittel- oder Innenrinde.

Bei Exemplaren in denen die Mittelrinde vollständig erhalten ist, folgt dem Periderm ein Parenchymgewebe, dem Steinzellengruppen und ein Sclerenchymring, der nicht immer ganz kontinuirlich ist, eingelagert sind. Die den Steinzellenring bildenden Zellen sind nur wenig verdickt und deutlich getüpfelt. Weiter zur Innenrinde folgt dann eine tangentiale Reihe grofser unregelmäfsiger, axial gestreckter Saftlücken, welche mit braunschwarzem Inhalt angefüllt sind.

Sclerenchymring und Saftlücken sind es, die zuerst der Borkebildung zum Opfer fallen. Die Mittelrinde besteht dann aus Parenchym, dessen Zellen eine tangentiale Streckung erkennen lassen. Sehr häufig hat in gröfseren oder kleineren Gruppen eine Sclerotisirung derselben stattgefunden. Die Steinzellen sind mehr oder weniger, oft bis zum Schwunde des Lumens verdickt und von Tüpfelkanälen durchzogen. Zwischen den Steinzellengruppen liegen kleinere Bastfaserbündel, die sich zur Innenrinde hin in dem Mafse vermehren, als die Steinzellengruppen abnehmen. Hier und da kommen auch meist tangential gestreckte Platten obliterierter Siebröhren vor.

Die Innenrinde ist durch tangential gestreckte Platten von Bastfasern, die zu tangentialen Reihen angeordnet sind, ausgezeichnet. Die Bastfaserbündel sind von Krystallkammerfasern umkleidet. Die isolierten Bastfasern sind 1,5 mm bis 3,0 mm lang und an den Stellen ihrer prosenchymatischen Aneinanderlagerung gewöhnlich ausgeschnitten. Wo die Bastfasern an Krystallkammerfasern grenzen

sind sie durch die Eindrücke der einzelnen Zellen derselben gezähnt. Das Lumen der älteren Bastfasern ist fast gänzlich reduziert, nur die dem Kambium zunächst liegenden Partien von Bastzellen sind noch recht dünnwandig.

Zwischen den Reihen der Bastfaserbündel liegen Reihen zu tangential gestreckten Platten geschrumpfter Siebröhren. Diese tangentialen Reihen werden von Markstrahlen durchbrochen, welche im frontalen Durchschnitt sich 15—20 Zellen hoch, und in der Mitte 3—4 Zellen breit erweisen. Die Markstrahlzellen sind mit Amylum erfüllt und pflegen mitunter bei alten Rinden zu sclerotisieren. Dieses geschieht dann meist an den Stellen, wo die Markstrahlen sich in die Mittelrinde verbreitern.

Das für die Diagnose der Geoffroyarinde wichtigste Element sind die, im innersten Teile der Innenrinde liegenden noch nicht obliterierten Siebröhren. Diese Siebröhren bestehen nämlich aus kurzen Gliedern und haben alle in ganz bestimmten Zwischenräumen ihre Siebplatten, und diese bilden daher in tangentialer, und eine gewisse Strecke auch in radialer Richtung, regelmäfsige Reihen, wodurch Längsschnitte dieser Partie sehr an ein Pallisadenparenchym erinnern. Macht man durch den dem Kambium zunächst liegenden Theil einen tangentialen Längsschnitt, so sieht man die frontalen Durchschnitte der Markstrahlen in auffallend regelmäfsigen tangentialen Reihen. Die Markstrahlen sind durch Siebröhren von einander getrennt, welche an diesen Stellen keine Siebplatten haben. Dann folgt in axialer Richtung eine tangentiale Reihe von Siebplatten und dann wiederum eine solche von Markstrahlen, dann wieder Siebplatten und so fort.

Nicht immer sind zwar diese zuletzt geschilderten Verhältnisse von so aufserordentlicher Regelmäfsigkeit, aber nichts destoweniger halte ich dafür, dafs sie von gröfstem diagnostischem Werte für diese Rinden sind.

Die Zwischenwände der Siebröhren werden von einfachen Siebplatten gebildet, die von ziemlich grofsen Tüpfeln durchbrochen und fast horizontal gestellt sind.

Die Parenchymzellen enthalten aufser Amylum immer einen Gerbstoff. Einige zerstreute Zellen enthalten ein rotbraunes Harz.

In Bezug auf die oben geschilderte merkwürdige Anordnung der Markstrahlen möchte ich nicht unerwähnt lassen, dafs Höhnel[1]) in dem Holzkörper der Leguminosen eine entsprechende Lagerung derselben beobachtet, und den „stockwerkartigen Aufbau des Holzkörpers" genannt hat, weil der Tangentialschnitt einen ähnlichen Anblick gewährt wie die Front eines mehrstöckigen Hauses. Da nun die Markstrahlen des Holzes sich gewöhnlich durch die Innenrinde fortsetzen, so mufs ein Tangentialschnitt durch dieselbe eine analoge Erscheinung darbieten. Bei den Geoffroyarinden tritt nun ein solcher stockwerkartiger Aufbau sehr auffällig zu Tage, und glaube ich daher diesen Umstand als einen wichtigen Beweis für die Abstammung dieser Rinden von Leguminosen anführen zu können. Und um so mehr, da Höhnel zu den Gattungen, welchen die besprochene Eigentümlichkeit in hervorragendstem Mafse eignet, auch die Andiraarten zählt.

Ich lasse jetzt die Beschreibung der in unserer hiesigen Sammlung befindlichen Rindenmuster folgen. Die weiterhin angeführten Nummern und Benennungen sind diejenigen, unter welchen die betreffenden Rinden in der Sammlung zu finden sind.

1. *Geoffroya surinamensis verus* Martiny VIII VIII 3. a.[2]) Die Mittelrinde ist durch Borkebildung abgestofsen. Das Periderm besteht aus kleinlumigen Tafelzellen. Die Markstrahlen reichen bis zur Korkschicht, und sind meist stark verbreitert und sclerotisiert. Die charakteristische Siebröhrenpartie ist sehr gut ausgebildet.

b besitzt keine sclerotisierten Zellen in den Markstrahlen.

2. *Geoffroya jamaicensis verus* Martiny VIII VIII 8. a ist eine jüngere Rinde. Die Borke besteht aus zwei Korklagen. Das neue Phellogen ist teilweise hinter dem Sclerenchymring aufgetreten. Die sclerotischen Elemente sind verhältnismäfsig schwach entwickelt.

b ist keine Geoffroyarinde.

Die Droge ist sehr alt und läfst sich nur schwer studieren.

Das Periderm wird von tafelförmigen, einseitig verdickten Korkzellen gebildet. Die Mittelrinde ist durch einen kontinuirlichen Steinzellenring ausgezeichnet. Die Innenrinde ist unregelmäfsig, aber stetig von radialen Steinzellenreihen, durchzogen. Aufser diesen finden sich kleinere Gruppen, die auf dem Querschnitt 3—4 Zellen zeigen, aber sehr lange axiale Reihen bilden. Die Steinzellen enthalten fast alle

---

[1]) Ber. der deutsch. botan. Gesell. II.

[2]) Wenn die Rindenstücke der einzelnen Nummern eine Verschiedenheit erwarten liefsen, wurden dieselben besonders untersucht und mit den Buchstaben a, b etc. bezeichnet.

Oxalatkrystalle. Die Markstrahlen sind 3—4 Zellen breit. Zwischen ihnen ziehen sich Reihen kleiner, kurzer, verhältnismäfsig grofslumiger Bastzellen hin. Die Bastfasern sind häufig mit stumpfen Enden axial an einander gereiht. Zwischen den Bastfasern liegen die kollabierten Siebröhren. Äufserlich weist die soeben beschriebene Rinde einige Ähnlichkeit mit den von *Chrysophyllum glycyphloeum Cas.* (Sapotaceae) stammenden Monesiarinden auf. Doch in ihren histologischen Verhältnissen unterscheiden sich diese sehr wesentlich, besonders durch das Fehlen der Bastfasern. Auch ist der Geschmack der Monesiarinden anfangs süfslich, dann adstringierend, während das fragliche Rindenstück angenehm aromatisch und etwas scharf schmeckt.

3. *Cortex Geoffroyae surinamensis v. Geoffroya surinamensis* Murray et Bondt. Martiny's Sammlung VIII VIII 7. a, b, c und d sind sämtlich echte Geoffroyarinden, die nur in ihrem Alter unter einander variieren. Bei d sind die normalen Wachstumverhältnisse, wahrscheinlich durch äufsere Einflüsse, sichtbar gestört.

4. *Cortex Geoffroyae jamaicensis v. Geoffroya inermis* Wright, Martiny's Sammlung VIII VIII 8, a, b und c gehören zu den echten Rinden. Bei c ist die Borke ungewöhnlich stark entwickelt.

d läfst sich nicht mit den Geoffroyarinden identifizieren, obwohl das Rindenstück äufserlich denselben sehr ähnlich sieht.[1])

In ihrem Bau unterscheidet sich die Rinde dadurch, dafs die langen, dünnen Bastfasern keine tangentialen Platten, sondern nur unregelmäfsige von Krystallkammerfasern bekleidete Gruppen bilden. Auch die kollabierten Siebröhren bestehen nur aus einer Zellreihe, welche sich erst gegen die Mittelrinde zu 2—3 Zellen verbreitert.

An der Rinde befindet sich ein Stückchen zu ihr gehörigen Holzes. Dasselbe besteht aus tangentialen Reihen von Libriform und Parenchym. Die Libriformfasern sind englumig und es finden sich cc. 10 in radialer Richtung. Die Holzparenchymzellen betragen nur cc. 5 in radialer Richtung, sind jedoch weiter im Lumen, so dafs die Libriform- und Parenchymstreifen gleich breit sind. Die gehöft getüpfelten Tracheen haben ein Lumen von 0,13—0,17 mm.

Die Markstrahlen sind einzellreihig. Die isolierten Holzfasern sind den Bastfasern sehr ähnlich, lang, dünn, an der dicksten Stelle 0,008 mm.

e und f sind echte Rinden.

5. *Cortex Geoffroyae surinamensis* VIII VIII 7

6. *Cortex Geoffroyae surinamensis verus* Martiny VIII VIII 3, a, b und c.

7. *Cortex Geoffroyae jamaicensis* VIII VIII 6, a, b und c.

8. *Cortex Geoffroyae* VIII VIII 2.

[1]) Die weiter unten im chem. Teil angegebene Probe auf Geoffroyin fiel negativ aus.

Alle vorgenannten Rinden zeigen in ihrem Bau den Typus der Geoffroyarinden.

9. *Cortex Geoffroyae surinamensis falsus von Coelocline polycarpa?* (Martiny's Handschrift) VIII VIII 4. a und b sind echte Geoffroyarinden mit allen charakteristischen, anatomischen Merkmalen.

c ist keine Geoffroyarinde, sondern erweist sich sowohl makroskopisch, als auch in ihren histologischen Verhältnissen, als „Bebeerurinde". Es ist eine harte, schwere, ca. 1 cm dicke Rinde von im allgemeinen grauer Farbe. Die Innenfläche ist dunkler und mit erhabenen Streifen versehen. Die Aufsenseite zeigt flache Eindrücke, der weifsliche Kork ist meistens abgerieben. Der Bruch ist grobfaserig. Der Geschmack anhaltend bitter.

Fast das ganze Gewebe ist verholzt. Die Steinzellen sind sehr verschieden geformt, oft einseitig verdickt. Am häufigsten sind sie zu sehr langen, axial verlaufenden Gruppen angeordnet. Die axialen Reihen treten auf Längsschnitten dadurch charakteristisch zu Tage, dafs die Zellen derselben annähernd gleich sind. Nur in dem dem Kambium anliegenden Teil der Rinde findet sich noch unverholztes Parenchym, welchem Bastfaserplatten eingelagert sind. Die Bastfasern sind ohne Ausnahme gezähnt, was auf Längsschnitten und an isolierten Bastzellen sehr ins Auge fällt, die Länge derselben liegt zwischen 0,07—0,09 mm. Die Markstrahlen sind 2 Zellen breit und 25 Zellen hoch. Der ein gesuchtes Bauholz liefernde Baum, von welchem die Bebeerurinde (Greenhardt Bark) stammt, wird von Schomburgk Nectandra Rodiaei (Lauraceae) genannt. Vogl hält diese Ableitung nicht für richtig, da die Rinde keine Ähnlichkeit mit Laurineenrinden aufweist. Von *Coelocline polycarpa* (jetzt *Xylopia polycarpa Bentham A. Hooker*), welche Martiny für die Stammpflanze dieser falschen Geoffroya hielt, kann sie jedoch auch nicht stammen, denn Stenhouse hat in der Rinde dieses Gewächses Berberin entdeckt und die Bebeerurinde enthält bekanntlich das in seinen physiologischen Wirkungen an das Chinin erinnernde Bebeerin.

10. *Cortex Geoffroya jamaicensis* VIII VIII 9. a ist so sehr von Pilzen zerstört, dafs die histologischen Verhältnisse nicht näher studiert werden können.

b, c, d und e sind echte Rinden.

11. *Cortex Geoffroya jamaicensis M.* VIII VIII 8. a und b sind leicht als Geoffroyarinden zu diagnostizieren.

c ist eine Chinarinde (Calysaya?). Die Borkebildung hat bereits sehr tief eingegriffen. Die Korkschichten sind sehr stark entwickelt und bestehen aus dünnwandigen tafelförmigen Zellen. Unter dem Phellogen finden sich unregelmäfsig dicht gedrängte quadratische, getüpfelte Steinzellen mit weitem Lumen. Dann folgen zwischen den 2—3reihigen Markstrahlen die Bastfasern, die meist einzeln oder selten zu zwei bis drei aneinander dem Parenchym eingelagert sind. Die

Bastzellen haben die für die Chinarinden charakteristische Form. Die Querplatten der Siebröhren sind klein und horizontal gestellt.

Die Grahe'sche Probe ergab nur sehr schwach die für Chinarinden charakteristische violette Färbung der Dämpfe.

12. *Cortex Quebracho falsus* kam 1879 aus St. Petersburg via Hamburg in den Handel (wahrscheinlich *Geoffroya*) VIII VII 47. a, b und c sind sämtlich echte Geoffroyarinden.

13. *Cortex Geoffroya jamaicensis* VIII VIII 8. a und b sind echte Rinden.

c ist nur ein Bruchstück einer nicht zum Typus Geoffroya gehörenden, nicht näher bestimmbaren Rinde.

14. *Cortex Geoffroya surinamensis* Dr. Fr. Witte. Rostock 1890. a ist eine normal gebaute Geoffroyarinde.

b läfst sich, obwohl von Pilzfäden stark durchwuchert, als nicht zur Geoffroya gehörend erkennen, besonders dadurch, dafs keine Bastfasern nachweisbar sind. Die Steinzellen, die eine axial gestreckte Form haben, scheinen dieselben zu vertreten. Die obliterierten Siebröhren lassen meist noch ein deutliches Lumen erkennen und bilden keine Platten.

15. *Bastard Cabbage Bark Jamaica* Ph. Soc. London 1880 VIII XII 32. a, b und c sind jüngere Geoffroyarinden.

Was den oben angeführten Namen anbelangt, so erklärt Guibourt[1]) die Benennung *Cabbage-tree-bark* und *écorce de bois palmiste* folgendermafsen: Es wächst auf den Antillen eine Palme zur Gattung der Areca gehörig, deren Vegetationskegel mit den jungen Blättern (bourgeon terminal) von den Bewohnern der Inseln als eine Art Kohl genossen wird und die daher den Namen *chou palmist* oder *Cabbage-tree* führt. Die ebendaselbst vorkommende Andira soll äufserlich einige Ähnlichkeit mit der erwähnten Areca besitzen und daher gleichfalls als *bois palmist* oder *Cabbage-tree* bezeichnet werden, doch haben die Engländer zur Unterscheidung der beiden Bäume der Andira die Bezeichnung *Wild* oder *bastard* hinzugefügt.

16. *Cortex Geoffroyae jamaicensis* via London 1890 VIII VIII 31 Diese Rinde erhielt ich als von *Andira inermis Kunth* stammend von Thomas Christy & Co. in London und zwar durch die freundliche Vermittelung des Herrn Henry G. Greenish, Lecturer on Materia Medica to the Pharmaceutical Society of Great Britain. Ich ergreife die Gelegenheit, genanntem Herrn auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Die Rinden stimmen mikroskopisch und makroskopisch (sie sind nur frischer und deshalb bedeutend heller) mit den Rinden der Sammlung überein. Die untersuchten Rindenstücke a, b, c, d, e, f, g und h

---

[1]) Guibourt. Histoire naturelle des Drogues simples 1869 III pag. 332.

sind verschiedensten Alters und sowohl Ast- als Stammrinden. Der Christyschen Sendung waren zwei Rindenstücke beigemengt, die schon äufserlich als nicht zur *Geoffroya* gehörend erkannt werden konnten.

a ist durch ein schön ausgebildetes Pallisadenparenchym ausgezeichnet.

b läfst sich nicht genau bestimmen, da der dem Kambium anliegende Teil fehlt.

Die weiter unten im chemischen Teil geschilderten Verhältnisse veranlafsten mich, auch die beiden nachstehenden, von anderen Andiraarten stammenden Rinden in den Kreis meiner Betrachtung zu ziehen.

17. *Cortex Ferreira spectabilis* (Brasilien) von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII XII 62. Die sehr augenfällige, äufserliche Verschiedenheit der Ferreira- und Geoffroyarinden beruht hauptsächlich auf dem reichlicheren Gehalt der ersteren an Gerbsäuren und Phlobaphenen, wodurch sie eine rotbraune Färbung erhalten. Mir standen nur mächtige Stücke von Stammrinden der *Ferreira* zur Verfügung und diese waren mit verhältnifsmäfsig dicker Borke bedeckt, welche, wenn sie nicht sehr rissig und mit Flechten überwachsen war, einen silbergrauen Anflug zeigte. Unter der Borke tritt meist eine rötliche Färbung zu Tage. Der Bruch ist kurzfaserig, der Geschmack stärker adstringierend als bei der Geoffroya. Das Gewebe zeigt dem der Geoffroyarinde analoge Verhältnisse, nur sind, dem Alter der Rinde entsprechend, fast alle Parenchymzellen (ausgenommen die Markstrahlzellen) sclerotisiert. Die für die Geoffroyarinden charakteristische, nur aus unkollabierten Siebröhren und wenigen Bastzellen bestehende Partie, deren Tangentialschnitt ein so auffälliges Bild liefert, ist bei der Ferreira in derselben Weise ausgebildet.

18. *Andira anthelmintica Mart.* (Brasilien) v. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 34. Ältere Stammrinden, die, ebenso wie die Rinden von Ferreira, makroskopisch nur schwer als mit den bisher besprochenen Andirarinden übereinstimmend erkannt werden können. Sie zeigen eine hellgelbe Färbung und sind mit einer Borke bedeckt, die meistens braun oder rotbraun, grau oder schwärzlich erscheint. In den histologischen Verhältnissen können jedoch kaum wesentliche Unterscheidungsmerkmale aufgefunden werden, zu erwähnen wäre nur, dafs die Borkebildung hier in ausgesprochenerem Mafse vor sich gegangen, als solches bei anderen Andiraarten zu beobachten war.

Sogenannte „gelbe Geoffroyarinde".

Obwohl die sogenannte „gelbe Geoffroyarinde" auch makroskopisch sehr stark in die Augen springende Abweichungen von den echten Geoffroyarinden aufzuweisen hat und also gewifs ursprünglich als

grobe Verfälschung in den Handel gekommen sein mufs, hat sie sich dennoch recht bald die Anerkennung der Pharmakognosten erworben. Diejenigen Forscher, welche pharmakologische Versuche mit diesen Rinden anstellten, fanden, dafs die gelbe Rinde viel drastischer wirke und glaubten sie daher um so mehr als echt bezeichnen zu dürfen. Der Streit drehte sich häufig nur darum, ob sie als jamaicensisch oder als surinamensisch zu benennen sei.

Martius bezeichnet in seinem „Grundrifs der Pharmakognosie des Pflanzenreiches" die gelbe Rinde als *surinamensis,* während er in seinem Nachtrage zu Guibourt's Waarenkunde sie noch *jamaicensis* nennt.

Guibourt selbst läfst diese Frage unberührt und folgt in seiner „*Histoire naturelle des Drogues simples*" den Aussprüchen Murray's und Wright's. Im allgemeinen äufsert er: „*mais les caractères qu'on a donnés à ces écorces sont si différents, qu'il est difficile de les reconaître parmi celles que le commerce peut nous fournir.*" Hüttenschmid[1]) bezeichnet die gelbe Rinde als echte jamaicensische, ebenso Bondt[2]), Göbel[3]) und Berg[4]).

J. B. Trommsdorff[5]) beschreibt eine gelbe Rinde, die er als surinamensische erhalten hatte. Von Wiggers wird sie in seiner Pharmakognosie als *jamaicensis* bezeichnet, jedoch findet sich in unserer hiesigen Sammlung eine gelbe Rinde, die von ihm stammt und die er als *surinamensis* bezeichnet hat.

Aber schon Murray sagt ausdrücklich, dafs die gelbe Rinde weder als surinamensisch noch als jamaicensisch zu bezeichnen, sondern als Verfälschung zu betrachten sei. Buchner[6]) machte den Vorschlag diese, so viel Uneinigkeit verursachende gelbe Rinde eben als „gelbe Geoffroyarinde" zu bezeichnen und von der „grauen" zu unterscheiden. Martiny, der diesen Vorschlag acceptiert, sagt in seiner „Encyclopädie der Naturalien- und Rohwaarenkunde", dafs die Abstammung dieser gelben Rinden vollkommen unbekannt sei, und führt nur an, dafs Batka sie für Xantoxylonrinden halte.

---

[1]) Hüttenschmid, Fr. Dissertatio 1824.
[2]) Bondt. Dissertatio 1788.
[3]) Göbel. Waarenkunde 1827.
[4]) Berg, Otto. Waarenkunde 1863.
[5]) Buchner. Repertorium 2 R. VI Bd. pag. 161, 1836.
[6]) Buchner. Repertorium 2 R. VI. Bd. pag. 182, 1836.

Diese letztere Ansicht hat auch, meiner Meinung nach, die gröfste Wahrscheinlichkeit für sich. Denn erstens ist es Thatsache, dafs notorische Xanthoxylonrinden der sogenannten „gelben Geoffroyarinde" substituirt wurden, und dieses konnte nur dadurch so leicht geschehen, dafs die Ähnlichkeit auch schon makroskopisch, besonders durch die Gelbfärbung sehr augenfällig ist. So stammt z. B. die oben erwähnte surinamensische Rinde Wiggers sicher von *Xanthoxylon Clava Herculis L.* Auch die Beschreibung die Berg von seiner jamaicensischen Rinde giebt, pafst auf jene Xanthoxylonrinde. Schon Wigand[1]) spricht diese Bemerkung aus.

Ferner hat Hüttenschmid aus der gelben Rinde „Jamaicin" dargestellt, dessen Identität mit dem in Xanthoxylonrinden vorkommenden Berberin Buchner bereits 1836 und darauf Gastell 1866 festgestellt haben. Auch Flückiger[2]) hat aus der gelben Rinde alter Sammlungen Berberin dargestellt, hegt aber begründeten Zweifel an dem Vorkommen des Berberins in den Geoffroyarinden.

Ferner hat Prof. Dr. G. Dragendorff aus der „gelben Geoffroya", und zwar aus der unter „*Geoff. jam.* (sic dicta) VIII VIII 12" beschriebenen, das Jamacin Hüttenschmid's darstellen lassen, und dieses besafs alle Eigenschaften des Berberins.

Was mich jedoch hauptsächlich veranlafst die „gelbe Geoffroyarinde" für eine Xanthoxylonrinde zu halten, ist das Ergebnis der vergleichenden Untersuchungen, die ich mit einigen Xanthoxylonrinden und den gelben, zum gröfsten Teil aus der Martiny'schen Sammlung stammenden Rinden angestellt habe. Wenn ich auch die „gelbe Geoffroya" mit keiner der mir zu Gebote stehenden Xanthoxylonrinden vollständig identificieren kann, so kommt sie doch einigen derselben so nahe, dafs die oben ausgesprochene Behauptung fast zur Gewifsheit wird.

Die in dem von Schilbach[3]) aufgestellten Verzeichnis berberinhaltiger Pflanzen, aufgeführte *Andira* ist nach den obigen Erörterungen wohl zu streichen, und die Beteiligung der Leguminosengruppe an der Produktion des Berberins noch zu beweisen.

In Nachstehendem will ich nun eine Beschreibung der, in unserer hiesigen Sammlnng vorhandenen Xanthoxylonrinden geben, denen ich

[1]) Wigand, Albert. Lehrbuch der Pharmacognosie.
[2]) Archiv der Pharmacie, 1887 pag. 841.
[3]) Archiv der Pharmacie, 1887, pag. 158.

dann die „gelben Geoffroyarinden", mit welchen sie, wie erwähnt, in eine Gruppe zu gehören scheinen, anreihe.

1. *Cortex Xanthoxyli* von *Xanthoxylon Clava Herculis Linné* Martiny's Sammlung VIII VIII 14. Verschieden grofse, oft recht lange Rindenstücke, durchweg von gelber Farbe, auf der Aufsenfläche bräunlich und mit hellgelben, warzigen Erhabenheiten besetzt, die meist etwas tangential gesteckt sind. Der Bruch ist blätterig. Der Geschmack sehr bitter: beim Kauen färbt sich der Speichel gelb. Das Periderm besteht aus kubischen Korkzellen, deren Wände gelb und deren Inhalt bräunlich ist. Die Mittelrinde besteht aus Parenchymzellen, denen sehr häufig Krystalle eingelagert sind. Aufserdem finden sich von Krystallen umgebene Steinzellengruppen. Die Innenrinde ist sehr regelmäfsig durch Bastfasern und kollabierte Siebröhren geschichtet. Die Bastfaserplatten schliefsen sich so eng aneinander, dafs sie tangentiale Reihen bilden, die nur von den ein-, seltener zweizelligen Markstrahlen durchbrochen werden. Diese Reihen verlaufen sowohl in axialer als in tangentialer Richtung einander so regelmäfsig parallel, dafs ich ihre Anordnung als vorzüglichstes diagnostisches Merkmal dieser Rinde bezeichnen möchte. Die Bastfaserplatten haben in radialer Richtung 1—3 Zellen und sind von Krystallkammerfasern bekleidet. Die einzelnen Bastzellen sind 0,5—0,8 mm lang. Die Siebplatten der Siebröhren sind feinporig. Einzelne, meist regelmäfsig tangential angeordnete, axial gestreckte Zellen enthalten ein dunkelbraunes Harz. Bastfasern, Steinzellen und geschrumpfte Siebröhren sind hoch gelb. Das ganze Gewebe ist auffallend kleinzellig.

2. *Cortex Xanthoxyli ochroxyli* Tachuelo Rinde VIII VIII 13. a und b sind dünne Rindenstücke von gelber Farbe mit leicht ablösbarer, sehr dünner, brauner oder graubrauner Korkschicht. Der Bruch ist blätterig-faserig, der Geschmack bitter.

Die Korkschicht wird aus dünnwandigen Zellen gebildet, die einen bräunlichen Inhalt führen. Die Mittelrinde ist reichlich mit Steinzellen versehen, die stark verdickt und oft abnorm gestaltet sind. Unter dem Periderm befindet sich collenchymatisches Gewebe. Die Innenrinde besteht aus Schichten von Bastfaserplatten einerseits, und Parenchymzellen, die amylonhaltig sind, auch Einzelkrystalle enthalten, und Siebröhren, die nicht kollabiert sind, anderseits. Die Bastfaserplatten sind 3—5 Zellen breit und legen sich nicht so eng an einander wie die der Rinde von Xanthoxylon Clava Herculis L. Sie sind stets von Krystallkammerfasern bekleidet, und oft mit Steinzellen kombiniert. Die Bastfasern sind 0,9—1,0 mm lang. Die Querwände der Siebröhren bestehen aus 4—10 (die Zahl 6 herrscht vor) feinporigen Siebplatten.

Die Markstrahlen bestehen aus drei Zellreihen und sind amylonhaltig. Bastfasern und Steinzellen sind gelb gefärbt.

Im Allgemeinen ähnelt die Rinde sehr der sogenannten gelben Geoffroya.

3. *Cortex Xanthoxyli senegalensis D. C.* VIII VIII 15. Grofse, gelbbraune, sehr faserige Rindenstücke, von bitterem Geschmack. Das Periderm ist aus Reihen unverholzter und verholzter Korkzellen geschichtet. Die unverholzten Korkschichten sind ca. 8, die verholzten ca. 3 Zellen breit. Solcher Schichten wechseln oft 6—8 mit einander ab. Bei jüngeren Rinden folgt nun Parenchymgewebe, das sich durch bedeutende tangentiale Streckung seiner Zellen auszeichnet. Bei älteren Rinden bildet die Borke den Hauptbestandteil und zeigt zwischen ihren Korklagern nur die Elemente der Innenrinde.

Die Bastfasern sind gelb gefärbt und bilden tangentiale Reihen, die 4—5 Zellen breit sind und durch die 2 Zellenreihen breiten und 15 Zellen hohen, oft teilweise sclerotisierte Markstrahlen in verschieden grofse Gruppen geteilt werden.

Die parenchymatischen Zellen enthalten sowohl Einzelkrystalle als Krystallsand. Die Bastfasern sind jedoch nicht von Krystallkammerfasern bekleidet. Aufser den verholzten Korkzellen und den sclerotisierten Markstrahlzellen sind keine Steinzellen vorhanden. Die isolierten Bastfasern zeigen eine Länge von 1,0 bis 1,5 mm.

4. *Cortex Xanthoxyli Peckoltiani* (Brasilien) von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 27. Blafsgelbliche Rinden (wahrscheinlich Wurzelrinden), aufsen schmutziggrau, höckerig, sehr bastig. Der Geschmack ist eigentümlich unangenehm, wenig bitter, der Bruch blätterig. Die Borke ist meist abgefallen. Die darunterliegende Korkschicht besteht aus dünnwandigen, Krystalle enthaltenden Korkzellen, dann folgt eine Schicht aus verdickten Korkzellen.

Die Innenrinde zeigt durch keilförmig verlaufende Mark- und Baststrahlen eine auch mit unbewaffnetem Auge erkennbare radiale Streifung. Die Markstrahlen sind sehr breit und verbreitern sich nach aufsen noch beträchtlich. Durch die Baststrahlen verlaufen noch einzellige Nebenmarkstrahlen, die sich nach aufsen nicht verbreitern. Fast jede Zelle dieser Markstrahlen enthält eine schön ausgebildete Krystalldruse. Die Baststrahlen, die sich, den Markstrahlen angepafst, mehr oder weniger nach aufsen zuspitzen, sind regelmäfsig aus 1—3 Zellen breiten, tangentialen Platten von Bastfasern und aus axial gestreckten stark getüpfelten Parenchymzellen, und aus Siebröhren geschichtet. Die Siebplatten der Siebröhren sind sehr schräg gestellt und klein. Die Bastfasern sind hellgelb gefärbt. Das Gewebe enthält kein Amylon.

5. *Xanthoxylon tinguaciba* (Brasilien) v. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 35. Diese Rinde zeigt in ihren histologischen Verhältnissen eine Uebereinstimmung mit der Rinde von *Xanth. Clava Her.*, wie eine solche nur durch nächste Verwandtschaft der Stammpflanzen der beiden Rinden erklärt werden kann.

Ich will daher in Bezug auf den anatomischen Bau derselben auf die bei *Xanth. Clava Herculis* angegebene Beschreibung hinweisen.

Unterscheidend ist allein die bei dieser Rinde weniger regelmäfsige Parallelordnung der Bastfasern, und die viel geringere Gelbfärbung aller sklerotischen Elemente, letzteres äufsert sich auch schon makroskopisch durch eine im allgemeinen graue Färbung. Ferner ist der Geruch pfefferartig, der Geschmack weniger bitter als scharf.

6. *Xanthoxylon Leprieurii* (Westafrika) von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 37. Nach innen zusammengerollte Rindenstücke, äufserlich grau mit weitläufigen, braunen Erhabenheiten bedeckt, innen braun. Der Bruch ist glatt. Der Geschmack süfslich. Der Bau bietet wenig charakteristisches. Steinzellengruppen finden sich nur in der Mittelrinde hin und wieder mit gröfseren Bastfaserbündeln untermengt. Die Bastfasern der Innenrinde bilden tangentiale Platten, die Siebröhren liegen geschrumpft zwischen denselben. Die Markstrahlen sind 2, seltener 3 Zellen breit und ca. 10 Zellen hoch.

7. *Xanthoxylon species* aus Sierra Leona von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz VIII VIII 36. Mächtige, braunrote, mit grauem Korke bedeckte Rindenstücke, die sehr an die Vertreter der sogenannten „Adstringens Rinden" erinnern. Auch der anatomische Bau bestätigt diese Annahme, indem das Gewebe keinerlei Ähnlichkeit mit den anderen, von mir untersuchten Xanthoxylonrinden aufweist. Die sklerotischen Elemente herrschen, dem Alter der Rindenstücke entsprechend, vor. Das Periderm besteht aus einer breiten Schicht kleinlumiger Korkzellen. Borkebildung konnte nicht beobachtet werden. Das Hauptelement des Rindenkörpers bilden, schon mit unbewaffnetem Auge sichtbare, axiale Stränge aus häufig mit Bastfasern kombinierten Steinzellengruppen. Die Parenchymzellen sind dicht erfüllt mit einem rotbraunen Farbstoff, die Sklerenchymzellen enthalten meist Einzelkrystalle.

Gelbe Geoffroyarinde.

Die Rinde besteht aus verschiedenen grofsen, meist flachen Stücken von ausgesprochen gelber Farbe. Die die Aufsenfläche bedeckende Korkschicht ist schwarzgrau, stellenweise heller. Die Innenfläche ist dunkelgelb, oft braun. Der Bruch ist sehr faserig. Gewöhnlich pflegen die Bastschichten der inneren Partie abzublättern. Der Geschmack ist sehr bitter.

Der Kork besteht aus sehr dünnwandigen, englumigen Zellen, die mit dunkelbraunschwarzem Inhalt erfüllt sind. Im Parenchym der Mittelrinde finden sich Platten geschrumpfter Siebröhren, und unregelmäfsige Steinzellengruppen aus kleinen Zellen, von Oxalatkrystallen umgeben.

Die Innenrinde ist durch tangential verlaufende Bastfasergruppen, die auf dem Querschnitt als rechteckige oder quadratische Felder

erscheinen, regelmäfsig geschichtet. Die Bastfasergruppen sind häufig mit Steinzellengruppen kombiniert, und in radialer Richtung 3—8 Zellen breit.

Die Steinzellen sind stark verdickt. Die Bastfasern sind sehr lang ca. 2,0—3,5 mm. Alle Steinzellen und Bastfasern sind hoch gelb.

Das zwischen den tangentialen Bastfaserstreifen liegende Parenchym ist regelmäfsig durch Platten geschrumpfter Siebröhren geteilt, aufserdem enthält es, einzeln oder zu 2—8 tangential aneinander gereiht, Secretschläuche, die sich durch ihren bräunlichgelben Inhalt deutlich von den sklerotischen Zellen abheben. Dieser Inhalt ist in Äther löslich, von Schulze'scher Mazerationsflüssigkeit wird er jedoch kaum alteriert. Die Markstrahlen sind 2—3 Zellen breit und verhältnismäfsig sehr hoch, nach aufsen und stellenweise zwischen den Bastfaserplatten verbreitert. Die Querplatten der Siebröhren sind sehr klein und fast wagerecht gestellt. Das Parenchym, besonders die Markstrahlzellen, enthalten viel Amylon.

Obiger Beschreibung entsprechen die in der Sammlung unter nachstehenden Bezeichnungen aufgeführten Rinden:

1. *Cortex Geoffroyae flavus* Martiny's Sammlung VIII VIII 12.
2. *Geoffroya Jamaicensis* VIII VIII 12.
3. *Geoffroya Jamaicensis* (sic dicta!) VIII VIII 12.
4. *Cortex Geoffroyae flavus* von Dr. Fr. Witte in Rostok 1890, VIII VIII 12.

Folgende, gleichfalls gelbe Rinden konnten unschwer als von *Xanth. Clava Herculis L.* stammend erkannt werden:

5. *Cortex Geoffroyae* (*Cortex Xanthoxyli*) von Dr. Fr. Witte aus Rostok 1890, VIII VIII 33.
6. *Cortex Geoffroyae flavae* (*Bois jaune!*) von Howard aus London 1879 VIII VIII 25.
7. *Cortex Geoffroyae Surinamensis* VIII VIII 1.

Diese letztere Rinde hat Prof. Dragendorff von Prof. Wiggers als surinamensische Geoffroya erhalten. In dem Grundrifs der Pharmakognosie von Wigges finden wir aber eine Rinde mit denselben makroskopischen Eigenschaften als jamaicensische bezeichnet. Doch ist sie, wie angeführt, überhaupt keine Geoffroya.

Zum Schlusse will ich noch in Kürze der mannigfachen Verfälschungen und Beimengungen der Geoffroyarinde, wie sie in der pharmakognostischen Sammlung des Instituts sich vorfanden, Erwähnung thun.

Im *Cortex Geoffroyae jamaicensis* gefunden Mart. VIII VIII 10.

Die Rinde ist durch dicht unter den Phellogenschichten auftretende Sklerenchymringe ausgezeichnet.

Das Parenchym der Innenrinde ist auffallend rundzellig. Die Markstrahlen sind 1, selten 2 Zellen breit. Die Bastfasern sind 0,08—0,1 5mm lang und zeigen spaltenförmige, schräg gestellte Tüpfel.

Die an den Rindenstücken sich vorfindenden Xylemteile zeigen den Bau des dicotylen Holzkörpers.

Cortex Geoffroyae die ich vor der Hand zu keiner der übrigen Arten stellen mag (Handschrift Martiny's) VIII VIII 11.

Das Periderm dieser Rinde ist durch Reihen verdickter Korkzellen geschichtet. In der Innenrinde fallen besonders die Markstrahlen auf, da sie aus mauerförmig aneinander gelagerten Zellen gebildet werden und einen dunkleren Farbstoff als die übrigen Zellen besitzen. Die Bastfasern sind lang und dünn, ihre Bündel mit Krystallkammerfasern umgeben. Die Siebröhren sind kollabiert. Steinzellen sind selten.

Beimengung der Geoffroya jamaicensis VIII VIII 17.

Dem aus dünnwandigen Korkzellen bestehenden Periderm sind einzelne verholzte Korkzellen eingelagert. Die Innenrinde ist regelmäfsig von 1—3 Zellen breiten Markstrahlen durchzogen. Die Bastzellengruppen sind mit Krystallkammerfasern bekleidet und bilden keine regelmäfsigen Platten. Die Zwischenwand der Siebröhren besteht meist aus 4—6 perforierten Siebplatten. Einzelne Zellen sind zu Secretbehältern erweitert.

Aus der Geoffroya VIII VIII 9.

Sehr alte, von Pilzen zerstörte Rinde. Ein Steinzellenring schliefst die Innenrinde gegen die Mittelrinde ab. Die stark verdickten und geschichteten. 0,8—0,9 mm langen Bastfasern bilden dünne von Krystallfasern umgebene Platten. Die Zwischenwände der Siebröhren werden von einer Siebplatte gebildet. Die Markstrahlen sind 2—3 Zellen breit und enthalten Krystalldrusen. Das Parenchym enthält Amylon. Die Rinde ist einer Quassiarinde sehr ähnlich, nur fehlt ihr der, dieser Rinde eigenthümliche bittere Geschmack.

Beimengung der Geoffroya VIII VIII 4.

a. Das Periderm besteht aus einer Schicht unverholzter und einer Schicht verholzter Korkzellen. Die Mittelrinde ist fast gänzlich sklerotisiert. In der Innenrinde kommen nur selten Steinzellen vor. Zwischen den mit Krystallkammerfasern umgebenen Bastfasergruppen und den obliterierten Siebröhren liegen regelmässig angeordnete Harzschläuche.

b ist eine falsche Chinarinde und zwar eine *China nova surinamensis* von *Buena magnifolia*[1]).

---

1) Greve, Rudolph. Die falschen Chinarinden des Dorpater pharm. Instituts. 1891 pag. 12.

Aus der Geoffroya VIII VIII 5.

a und b sind identisch mit den vorstehend unter Beimengung VIII VIII 4 a beschriebenen Rinden.

Cortex Geoffroya spur. II.

Diese Rinde, welche ich als Geoffroya erhielt, hat sehr viel Ähnlichkeit mit der von Echites trifida, die mir aus Ostindien gesandt wurde M. (Handschrift Martiny's) VIII VIII 6.

Sehr harte feste Rindenstücke. Das wenige noch unverholzte Gewebe ist von Pilzen zerstört. Die Steinzellen sind sehr stark verdickt, oft von sehr ungewöhnlicher Form. Vereinzelte, grofslumige Bastzellen sind, von Krystallkammerfasern umgeben, nur im innersten Teile der Rinde anzutreffen. Sie stimmt in der That mit der Rinde von Echites trifida überein.

Cortex Geoffroyae falsus 1890 erhalten VIII VIII 32.

Mächtige, feste, dunkelrotbraune Rindenstücke, die auf dem Querschnitte weifslich punktiert, und auf dem Längsschnitte weifslich gestreift erscheinen. Trotz der bedeutenden Gröfse der Rinde ist keine Borke gebildet. Das Periderm besteht aus einer sehr mächtigen Lage von dünnwandigen Korkzellen. Die Mittelrinde enthält einen Steinzellenring aus kleinen, unregelmäfsigen Zellen. Die Innenrinde erscheint regelmäfsig radial gestreift durch die dreireihigen Markstrahlen, die in regelmäfsigen kurzen Zwischenräumen bis zur Mittelrinde einander parallel verlaufen und sich dort verbreitern. Durch die ganze Innenrinde unregelmäfsig zerstreut liegen die schon mit bloſsem Auge sichtbaren Steinzellenhaufen. Sie sind meist regelmäfsig viereckig, häufig auch etwas oblong in radialer Richtung. In axialer Richtung sind sie von bedeutender Länge oft bis zu einem Centimeter und übernehmen auf diese Weise die Funktion der fehlenden Bastfasern. Die Siebröhren bilden keine Platten. Die Markstrahlen sind 3 Zellen breit und sehr hoch, meist über 200 Zellen. Fast jede Markstrahlzelle enthält eine schön ausgebildete Oxalatdruse. Die Rinde gehört augenscheinlich zu den sogenannten Adstringens-Rinden.

B. Chemischer Teil.

Die chemische Untersuchung der Geoffroyarinden hat gegen Ende des vorigen Jahrhunderts sehr oft die auf diesem Gebiete thätigen Forscher beschäftigt, und häufig ist sie Gegenstand der Inaugural-Dissertationen gewesen. Es ist mir zwar nicht gelungen, einer dieser ältesten Arbeiten habhaft zu werden, doch brauche ich dieses wohl kaum zu bedauern. Denn wie selbst aus den besten

der damaligen Arbeiten, denen von Nikolai Bondt[1]) und Klingsöhr[2]), welche ich durch Exzerpte, die aus den Originalen der Berliner Universitätsbibliothek für mich gemacht worden, habe kennen lernen, zu ersehen war, waren die Methoden der Untersuchung und die zu Tage geförderten Resultate der Art, dafs sie für die Anforderungen, welche nach dem Stande der heutigen Chemie an eine Pflanzenanalyse gestellt werden müssen, von sehr geringer Bedeutung sind.

Die älteste Arbeit, welche ich im Original zu Gesichte bekommen, ist die, welche Hüttenschmid[3]) im Jahre 1824 veröffentlichte. Es ist diese zugleich das Bedeutendste, was bisher zur chemischen Erforschung der Rinde geleistet worden. Hüttenschmid war es, der zuerst eine Pflanzebase aus der echten Geoffroyarinde isolierte und ihr den Namen „Surinamin" beilegte. Mit dieser Bezeichnung wollte er das von ihm gleichzeitig in der gelben Geoffroyarinde, welche er für die echte jamaizensische Rinde hielt, aufgetundene, und als Jamaicin bezeichnete Alkaloïd von dem obengenannten unterscheiden. Da nach den vorausgeschickten pharmakognostischen Untersuchungen die gelbe Rinde keinen Anspruch auf die Bezeichnung Geoffroyarinde machen darf, so wird man wohl ohne eine Verwechselung fürchten zu müssen, die in der echten Rinde entdeckte Base treffender Geoffroyin benennen dürfen. Dieses Namens werde ich mich denn auch während der Beschreibung meiner Untersuchungen bedienen, obwohl ich mich am Schlusse genötigt sehen werde, eine andere Bezeichnung für diesen Körper in Vorschlag zu bringen. Ein Alkaloïd dieses Namens macht bereits in demselben Jahre, wo Hüttenschmid seine Arbeit publizierte, Overduin in Breda in seinem Werke: „Theoretische Verklaringen der Pharmacopoea Belgica bekannt. Die Darstellungsweise und die wenigen angeführten Eigenschaften des Körpers lassen schliefsen, dafs das Geoffroyin Overduin's und das Surinamin Hüttenschmid's identisch seien. Ob die beiden Forscher ihre Ent-

---

[1]) Bondt, Nicolai. Diss. de Cortice Geoffroyae sur. Lugdunum Batavorum, 1788.

[2]) Klingsöhr. De Geoffroya inermi ejusque cortice. Erlangae, 1788.

[3]) Hüttenschmid. Fr. Diss. inaug. chem. sistens analysin chemicam cort. Geoff. jam. nec non Geoff, sur. Heidelbergae, 1824.

deckung unabhängig von einander gemacht haben, konnte ich nicht entscheiden.

P. A. van der Byll[1]), der die Untersuchung Overduin's auf ihre Richtigkeit prüfte, sich dabei aber in der Darstellung wesentliche Änderungen erlaubte, glaubt das Geoffroyin für *Sulfas Aluminae* halten zu müssen. Er stützte diese Annahme lediglich darauf, dafs er aus einem schwefelsäurehaltigen Auszuge des Rindenpulvers, der durch kohlensaures Blei neutralisiert worden, mit Ammoniak einen flockigen Niederschlag erhalten habe, von dem er angiebt, dafs er alle Eigenschaften der Alaunerde besessen.

Otto Berg[2]) schreibt in seiner Warenkunde, dafs er die Existenz der Basen Jamaicin und Surinamin bezweifeln müsse, da, wie er aus zuverlässiger Quelle erfahren, die Arbeit Hüttenschmid's nicht praktisch ausgeführt, und da das Vorkommen zweier so scharf charakterisierter Alkaloïde in einer Pflanzenfamilie überhaupt unwahrscheinlich sei. Gegen den ersten Beweisgrund der Behauptung Berg's führt Gastell[3]) an, dafs es ihm gelungen ist, ein Fläschchen Jamaicin aus der Apotheke des verstorbenen Hüttenschmid zu erlangen, welches noch, wie er sich ausdrückt, von diesem ehrenwerten Pharmaceuten selbst herrührt. — An diesem Jamaicin hat Gastell auch die Identität desselben mit dem Berberin feststellen können. — Gegen den zweiten habe ich zu bemerken, dafs sich derselbe längst als hinfällig erwiesen hat, nachdem nicht nur in einer Familie, sondern in ein und derselben Pflanze, zwei und mehr gut charakterisierte Alkaloïde sich haben finden lassen. Auch beruht das zweite Argument Berg's ja auf dem schon oft erwähnten Irrtum, die gelbe, an eine Xanthoxylonrinde erinnernde Droge, stamme von einer Geoffroya-Art ab. Ferner habe ich genau nach der Vorschrift Hüttenschmid's einen Kontrolversuch mit meiner Geoffroyarinde gemacht und dabei bis in die Details dieselben Resultate und Reaktionen erhalten wie er. Auch F. L. Winkler[4]) hat eine Untersuchung sowohl der gelben, als auch der echten Geoffroyarinden

---

[1]) Mulder's Natuur- an Scheidundig-Archief I 295 Ausz. in Annal. d. Pharm. (1833) 7,265.

[2]) Berg, Otto, Pharm. Warenkunde (1863) Teil I pag. 188.

[3]) Schweiz. Pharm. Wochenschrift. 1865, 97.

[4]) Jahrbuch für prakt. Pharm. 1839 pag. 157—162. Auszug Pharm. Zentralblatt 1840 pag. 120.

unternommen, welche mit der Hüttenschmid'schen Arbeit übereinstimmende Resultate lieferte.

Ich glaubte die Zurechtstellung der Äufserung Berg's nicht übergehen zu dürfen, nicht nur um der Wahrheit willen, als vielmehr um dem Andenken eines, wenn auch unberühmten, so doch auch in seiner Weise redlich nach Wahrheit strebenden Mannes, der durch jene Aufserung verunglimpft worden, Gerechtigkeit widerfahren zu lassen.

Die schon in der Einleitung zum pharmakognostischen Teil erwähnte Notiz aus der Apotheker-Zeitung (1889) enthält die sonst nirgends zu findende Angabe, dafs M. Midy in der jamaicensischen Rinde, welche nach der dort gegebenen Beschreibung jedoch mit der „gelben Geoffroya" übereinstimmt, als wirksames Prinzip das „Andirin" aufgefunden habe, welcher Körper alle Eigenschaften eines Glycosides zeige.

Bevor ich nun zu meinen Untersuchungen übergehe, möchte ich noch die Bemerkung vorausschicken, dafs das Erlangen einer, zur chemischen Untersuchung ausreichenden Menge der echten Rinden, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war, da, wie erwähnt, die Droge fast gänzlich in Vergessenheit geraten. Nach dem ich mich bereits vergeblich an verschiedene ausländische, selbst an eine amerikanische Firma gewandt hatte, gelang es mir endlich, von Th. Christy & Co. in London 20 Pfund der Droge zu erhalten. Beschreibungen dieser Rinde habe ich bereits im pharmakognostischen Teile geliefert.

Bestimmung der anorganischen Bestandteile.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit wurde die feingepulverte Rinde bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, dabei ergab sich im Mittel aus verschiedenen Bestimmungen ein Feuchtigkeitsgehalt von 11,75 Proz.

Zur Aschenbestimmung wurde das Rindenpulver in der Platinschale verbrannt und bei schwacher Rotglut bis zum konstanten Gewicht geglüht. Dabei erhielt ich im Mittel aus mehreren Bestimmungen 5,63 Proz. Asche.

Die kohlensäure- und sandfreie Asche besass folgende Zusammensetzung:

Na_2O = 0,83 Proz.
K_2O = 12,50 „
MgO = 6,34 „
CaO = 71,41 „
$Al_2O_3+Fe_2O_3$ = 0,46 „
P_2O_5 = 6,34 „
SO_3 = 1,42 „
SiO_2 = 0,29 „
Mn_2O_3 in Spuren
Cl in Spuren

Bestimmung der wichtigeren organischen Bestandteile.

Um in der Rinde eventuell vorhandenes ätherisches Öl, Fett, Harz, Gerbstoff etc. festzustellen, unternahm ich eine successive Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln, wie sie Dragendorff[1]) zur Analyse auf die wichtigeren Pflanzenbestandteile vorschlägt. Da ich mich genau an die Vorschriften des zitierten Werkes gehalten habe, so brauche ich hier nicht näher auf die Einzelheiten der Versuche einzugehen.

In der Rinde konnten unter Anwendung dieser Methoden bisher nachgewiesen werden:

11,75 Proz. Wasser
5,63 „ Asche
0,45 „ Fett
0,20 „ Harz
2,65 „ in abs. Alkohol löslicher Substanz,

davon 0,62 Teile Phlobaphene und 1,70 Teile in Wasser und Alkohol löslicher Substanz, in dieser 0,44 durch Kupfer- und Bleiacetat fällbare Gerbsäuren.

7,34 Proz. in Wasser löslicher Substanz,

davon 0,76 Teile Schleim.

2,53 Proz. in Natronlauge lösliche Substanzen

davon 1,49 Eiweifs und 1,04 Schleim.

2,48 Proz. Amylon
Spuren von Zucker
16,65 Proz. Lignin
29,79 „ Zellstoff.

Da durch vorstehende Analyse kein Hinweis auf ein Alkaloïd, denn als ein solches hatte Hüttenschmid sein „Surinamin" hinge-

[1]) Dragendorff. Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen. Göttingen 1882.

stellt, gefunden wurde, versuchte ich auf andere Weise das eventuelle Vorhandensein eines solchen Körpers festzustellen.

Darstellung des Geoffroyins.

Zur Isolierung dieses fraglichen Körpers versuchte ich die Ausschüttelungsmethode von Dragendorff[1]) anzuwenden, doch konnte ich dabei zu keinem Resultate gelangen, da das Geoffroyin in den dabei zur Anwendung kommenden Lösungsmitteln unlöslich ist. Auch die Versuche, das Geoffroyin aus den Auszügen durch die Gruppenreagentien auf Alkaloide zu praecipitieren, fielen negativ aus, da, wie sich später herausstellte, dieser Körper mit ihnen (ausgenommen das Brom-Bromkali) keine Verbindungen eingeht.

Ich sah mich daher genötigt den Weg einzuschlagen, den Hüttenschmid in seiner Arbeit zur Darstellung dieses Körpers angiebt. Ich lasse ihn hier in Kürze folgen: Die Rinde wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die vereinigten Filtrate werden bis zum Gewicht der angewandten Rinde eingedampft, darauf wird mit Wasser verdünnt. Es fällt dabei ein Teil des Gerbstoffes resp. Phlobaphens aus. (Hüttenschmid bezeichnete diese Substanz als oxydierten Gerbstoff, welcher identisch sei mit dem von Pelletier und Caventou in dem *Cortex peruvianus* aufgefundenen und als *rouge cinchonique* bezeichneteten Körper.) Das Filtrat wird durch Bleiessig von Gerbsäure befreit, der Überschufs desselben mit H_2S entfernt. Beim Eindampfen des schliefslich erhaltenen Filtrates hinterbleibt das Geoffroyin in warzenförmigen Krystallisationen. Da keine meiner Bemühungen, zu einer besseren und bequemeren Darstellungsmethode zu gelangen, von Erfolg gekrönt waren, sah ich mich genötigt bei der oben angeführten Methode zu bleiben, ich modifizierte sie nur dahin, dafs ich von Hause aus mit Wasser extrahierte, denn wie aus den unten angeführten Löslichkeitsverhältnissen zu ersehen, ist dieser durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Körper in heifsem Wasser bedeutend leichter löslich als in Alkohol. — Die bereits erwähnte Schwerlöslichkeit oder gar Unlöslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln trägt auch die Schuld, dafs die Reinigung des auf obige Weise erhaltenen Rohgeoffroyins sich

[1]) Dragendorff. Ermittelung von Giften. Göttingen 1888. 3. Auflage. Auch Pflanzenanalyse etc.

zu einer schwierigen Aufgabe gestaltete. Mit dem Geoffroyin bleibt beim Eindampfen eine braune, hygroskopische Extraktmasse zurück, welche sich zum gröfsten Teil aus einer durch Bleiessig nicht fällbaren Substanz bestehend erwies. Letztere Substanz reduzierte stark Fehling'sche Lösung. Phenylhydrazin gab keine Verbindung. Von dieser Substanz wurde das Geoffroyin durch Abfiltrieren und Abwaschen mit Wasser möglichst befreit. Der Versuch, den Körper durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser weiter zu reinigen war mit grofsem Verluste verbunden, auch konnte die Substanz auf diese Weise nie ganz rein erhalten werden. Da ich nun, bei meinen Versuchen Salze des Geoffroyins darzustellen, die Bemerkung machte, dafs beim Lösen in Salzsäure die verunreinigenden Substanzen zurückblieben, und dafs das salzsaure Salz eine sehr labile Verbindung sei, kam ich auf den Gedanken mir diese Eigenschaft des Körpers zu Nutze zu machen. Das Geoffroyin wurde in Salzsäure gelöst, filtriert und das Filtrat dann mit Natriumkarbonatlösung bis zur Neutralisation versetzt. Statt des kohlensauren Natrons kann auch Natronlauge angewandt werden, nur mufs dann ein Überschufs möglichst vermieden werden, da die Substanz auch in Natronlauge löslich ist. Man hat es dabei in der Hand, entweder aus verdünnteren Lösungen gröfsere Krystalle sich ausscheiden zu lassen, oder aus konzentrierten durch schnelle Neutralisation einen Krystallbrei zu erzielen. Diese Operation mufs mehrmals wiederholt werden, soll die Substanz vollkommen frei von allen Verunreinigungen erhalten werden. Die Krystalle wurden schliefslich auf einem Filter gesammelt und zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, bis im Filtrate kein Chlor mehr nachzuweisen war. Dann wurden die Krystalle auf Thonplatten getrocknet, und stellten so eine weifse, glänzende, aus verfiltzten Nadeln bestehende Masse dar. — Da ich die Bemerkung machte, dafs das salzsaure Salz, mit Wasser übergossen, sich zersetzt, wobei das freie Geoffroyin schön weiss sich ausscheidet, (einmal gelang es mir auf diese Weise, grofse, blendend weisse Krystalle zu erhalten) so glaube ich, dafs man auch auf diese Eigenschaft eine gute Methode zur Reindarstellung wird basieren können. Das Umkrystallisieren aus Essigsäure bot wenig Vorteile dar, dagegen leistete das Umkrystallisieren aus Ammoniakflüssigkeit, besonders bei der Darstellung dieses Körpers aus der Ferreirarinde, gute Dienste.

Das über Schwefelsäure getrocknete Geoffroyin wurde zur Elementaranalyse noch bei 110° nachgetrocknet und verlor nur Spuren von Feuchtigkeit. Die Verbrennungen wurden teils im offenen Rohre im Sauerstoffstrome, teils im geschlossenen mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt.

I. 0.3415 g Geoffroyin gaben:
0,7759 g CO_2 = 0,2116 g C = 61,96 Proz. C
0,203 „ H_2O = 0,02355 „ H = 6,60 „ H.

II. 0.296 g Geoffroyin gaben:
0,672 g CO_2 = 0,18327 g C = 61,91 Proz. C
0,178 „ H_2O = 0,01977 „ H = 6,68 „ H.

III. 0,292 g Geoffroyin gaben:
0,663 g CO_2 = 0,180188 g C = 61,92 Proz. C
0,194 „ H_2O = 0,02155 „ H = 7,38 „ H.

IV. 0,2135 g Geoffroyin gaben:
0,480 g CO_2 = 0,130909 g C = 61,31 Proz. C
0,142 „ H_2O = 0,01577 „ H = 7,38 „ H.
im Mittel: **61,77** Proz. C = **7,61** „ H.

Die Stickstoffbestimmungen wurden teils nach der Kjeldahl'schen, teils nach der von Arnold modifizierten Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt.

Methode Kjeldahl:

I. 0,2005 g Geoffroyin sättigten 9,9 ccm.
$^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 = 0,01386 N = 7,07 Proz. N.

II. 0,3295 g Geoffroyin sättigten 16,7 ccm.
$^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 = 0,02348 N = 7,12 Proz. N.

Methode Will-Varrentrapp:

III. 0,2065 g Geoffroyin sättigten 11,2 ccm.
$^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 = 0,01568 N
ab für die Mischung 0,00090 N
0,01478 N = 7,15 Proz. N.

IV. 0,2265 g Geoffroyin sättigten 12 ccm.
$^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 = 0,01680 N
ab für die Mischung 0,00075 N
0,01605 N = 7,08 Proz. N.

im Mittel: **7,10** Proz. N.

Aus den gefundenen Daten berechnet sich als einfachste Formel:

$C_{10}H_{13}NO_3$

Gefunden:	Berechnet:
C = 61,77 Proz.	C = 61,53 Proz.
H = 7,01 „	H = 6,66 „
N = 7,10 „	N = 7,18 „
O = 24,04 „	O = 24,61 „

Nach obiger Formel beträgt das Molekulargewicht dieses Körpers **195.**

Ob diese Zahl der wirklichen Molekulargröfse entspricht, konnte der Schwerlöslichkeit der Substanz wegen, weder nach der Beckmann'schen Methode der Siedepunktserhöhung, noch nach der Raoult'schen Methode der Gefrierpunktsdepression bestimmt werden.

Aber aus den weiter unten angeführten Analysen der Salze des Geoffroyins ist jedoch zu ersehen, dafs die aus der prozentischen Zusammensetzung berechnete einfachste Formel auch zugleich der Gröfse des Moleküls entspricht.

Schmelzpunktbestimmung. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes bediente ich mich der von Dragendorff[1]) angegebenen Methode, und zwar arbeitete ich sowohl mit, als ohne Quecksilber. und benutzte dabei die T. E. Torpe'sche[2]) Thermometerkorrektion $T = t + 0{,}000143\,n\,(t—t')$. Die Substanz schmolz unter Zersetzung: Als Mittel aus vielen Versuchen ergab sich der korrigierte Schmelzpunkt zu 257°.

(Erhitzte ich im Kapillarröhrchen, so schmolz die Substanz schon bei 233° im Mittel.)

Die Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse des Geoffroyins in den indifferenten Lösungsmitteln führte ich in der Weise aus, dafs ich die fein verriebene Substanz mit dem Lösungsmittel 10 Tage lang bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen lies. Es wurde dabei dafür Sorge getragen, dafs stets ein Überschufs an Substanz vorhanden war. Die erhaltenen Lösungen wurden schnell in dicht schliefsende Wägefläschchen filtriert und gewogen. Die Rückstände bei 110° getrocknet. Die Löslichkeit bei Siedetemperatur wurde nach dem Verfahren von Victor Meyer[3]) bestimmt.

Siedendes Wasser: 6,400 g Lösung hinterlassen 0,032 g Rückstand = 1 : 200.

Wasser von Zimmertemperatur: 4,862 g Lösung hinterlassen 0,007 g Geoffroyin = 1 : 695.

Alkohol von 97 Proz.: 3,186 g Lösung hinterlassen 0,001 g Geoffroyin = 1 : 3186.

Alkohol abs: 7,500 g Lösung hinterlassen 0,0005 g Geoffroyin = 1 : 15000.

---

[1]) Dragendorff. Pflanzenanalyse pag. 13, 1882.

[2]) Journ. of the chem. Soc. 37, 160. 1880 auch Phys. chem. Tab. v. Landolt und Börnstein.

[3]) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. VIII. p. 998, 1875.

Methylal: 11,081 g Lösung hinterlassen 0,005 g Geoffroyin = 1:2216.
Eisessig: 14,623 g Lösung hinterlassen 0,016 g Geoffroyin = 1:914.
(Das Geoffroyin scheidet sich aus Eisessig unverändert wieder ab).

In Petroläther, Benzol, Chloroform, Äther, Essigäther, Amylalkohol, Amylacetat, Aceton und Schwefelkohlenstoff, war das Geoffroyin vollkommen unlöslich, da selbst beim Verdunsten von gröfseren Mengen (beim Äther und Chloroform gar 15 und 25 g) der event. Lösung kein Rückstand erhalten wurde. Von Glycerin wurde es besonders beim Erwärmen aufgenommen.

Salze und andere Verbindungen des Geoffroyins.

Bei den Versuchen, Salze des Geoffroyins darzustellen, machte ich die Bemerkung, dafs das Geoffroyin den Charakter einer Amidosäure trage, denn es reagiert neutral und vermag sowohl mit Säuren als auch mit Basen krystallinische Verbindungen einzugehen.

Löst man das Geoffroyin in Salzsäure und verdunstet den Überschufs langsam im Exsikkator, so hinterbleibt das salzsaure Salz in Nadeln oder Blättchen. Versucht man dieses Salz aus Wasser umzukrystallisieren, so zersetzt es sich sofort beim Übergiefsen mit demselben. Schon Hüttenschmid giebt an, was auch Winkler[1]) bestätigt, dafs das salzsaure Salz beim Übergiefsen mit Wasser „weifs wird". In Alkohol ist das Salz zwar scheinbar ohne Zersetzung löslich, doch beim Verdunsten oder Erwärmen der Lösung zerfällt es wieder in freie Base und Säure. Die Salzsäure bestimmte ich in dem exsikkatortrocknen Salz nach der Volhard'schen Methode:

I.	0,154 g Salz enthielten	0,02338 HCl	= 15,18 Proz.
II.	0,147 „ „ „	0,0230 HCl	= 15,65 „
III.	0,119 „ „ „	0,0192 HCl	= 16,13 „

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_3HCl$: 15,76 Proz. HCl. Gefunden im Mittel: 15,65 Proz. HCl.

Mit Schwefelsäure giebt das Geoffroyin gleichfalls eine in langen Nadeln krystallisierende Verbindung, die sich in Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit löst. Auch noch mit anderen Säuren, so z. B. mit der Weinsäure, Jodwasserstoffsäure etc. vermag es Salze zu bilden. Essigsäure dagegen, welche es nur verhältnismäfsig schwer löst, hinterläfst beim Verdunsten das freie Geoffroyin. Auch mit Salpetersäure ist keine Verbindung zu erhalten, dieselbe wirkt viel-

[1]) Pharm. Zentral-Blatt 1840 pag. 121.

mehr oxydierend ein; auch ganz verdünnte Salpetersäure ruft Zersetzungen hervor, und zwar mit den unten beschriebenen Farbenreaktionen.

Ebenso leicht wie in Säuren, ist die Substanz auch in Alkalien löslich und hinterbleibt dann beim Verdunsten in krystallinischen Verbindungen. Nur aus Ammoniak scheidet es sich unverändert wieder aus.

Die Salze der Alkalien waren schwer in genügender Reinheit zu erhalten, da sich ihnen meist Karbonat beimengte. Auch mit den Hydroxyden der Schwermetalle geht das Geoffroyin krystallinische Verbindungen ein. Die charakteristischste derselben ist das Kupfersalz. Man erhält es, wenn man frischgefälltes Kupferhydroxyd mit Geoffroyin und Wasser anrührt und dann erhitzt. Es entsteht eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche beim Erkalten Geoffroyinkupfer in kleinen, schön violetten, in Wasser sehr schwerlöslichen Nädelchen ausscheidet, die sich unter dem Mikroskope als Konglomerate kleiner, monokliner Primen erweisen. Das Geoffroyinkupfer krystallisiert wasserfrei. Das über Schwefelsäure aufbewahrte Salz zeigte auch beim Erhitzen auf 160° keine Gewichtsabnahme, noch irgend welche Veränderung. Zur Bestimmung des Kupfers in dieser Verbindung wurde das Salz verbrannt, das Kupfer mit Salpetersäure oxydiert und als Oxyd gewogen:

0,206 g ergaben 0,035 g CuO = 0,0280 g Cu
0,190 „ „ 0,033 „ CuO = 0,02633 „ „

Berechnet für:	Gefunden:	
$(C_{10}H_{12}NO_3)_2Cu$	I.	II.
14,00 Proz.	13,60 Proz.	13,78 Proz.

Die Blei- und Quecksilbersalze können analog der Kupferverbindung erhalten werden. Ein Versuch die Silberverbindung in derselben Weise darzustellen gelang nicht, da das Silberoxyd größtenteils reduziert wurde. Auch der Versuch, aus der Lösung des Geoffroyins in wenig Ammoniak durch Silbernitrat das Salz zu fällen, fiel negativ aus.

Durch Bromwasser entsteht in der wässerigen Lösung des Geoffroyins ein gelber oder oranger, amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen im Exsikkator schwarzbraun wird. Der Niederschlag ist sogar in Wasser nicht ganz unlöslich, leicht löslich sogar in Alkohol und Chloroform, sowie auch in Ammoniakflüssigkeit. Die Verbindung hinterbleibt aber auch aus diesen Lösungsmitteln amorph. Zur Be-

stimmung des Bromgehalts dieser Verbindung wandte ich die von Volhard[1]) empfohlene Methode an, dabei fand ich in

0,170 g Bromverbindung 0,0785 g Brom
0,161 „ „ 0,0744 „ „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{11}Br_2NO_3$	I.	II.
45,32 Proz Brom	45,91 Proz. Brom	46,21 Proz. Brom.

Da der gefundene Bromgehalt mit dem berechneten ziemlich übereinstimmt, kann man annehmen, dafs der durch Bromwasser entstandene Niederschlag ein Geoffroyindibromid darstellt.

Löst man das Geoffroyin durch Kochen in Essigsäureanhydrid, so bleibt beim Verdunsten eine Acetylverbindung als glasige, bräunliche, amorphe, in Alkohol und Chloroform lösliche Masse zurück. Auch eine Benzoylverbindung konnte ich erlangen, wenn ich das Geoffroyin in Natronlauge gelöst mit Benzolchlorid schüttelte. Es scheidet sich dabei eine amorphe, fettig anzufühlende Masse aus. Bei verschiedenen Versuchen, bei denen ich die Mengenverhältnisse variierte, erhielt ich etwas verschiedene Produkte, meist war ihnen eine wechselnde Menge von Benzoesäure beigemengt. Alle diese Verbindungen waren in Alkohol, Äther und Chloroform löslich. Erhitzte ich das Geoffroyin mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Glasrohr bei 80°, so konnte selbst nach 12-stündiger Einwirkung keine Veränderung der Substanz wahrgenommen werden. Leider gebrach es mir an Material, die zuletzt berührten Fragen weiter zu verfolgen.

Sonstige Eigenschaften und Reaktionen des Geoffroyins.

Die Lösung des Geoffroyins reagiert sowohl gegen Lackmus als auch gegen Phenolphtaleïn neutral.

Das reine Geoffroyin ist geschmacklos. Beim Verbrennen auf dem Platinblech verbreitet es den charakteristischen Geruch nach verbranntem Horn. Sowohl in neutraler, wie auch saurer und alkalischer Lösung ist das Geoffroyin optisch inaktiv. — Läfst man das Geoffroyin mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so wird es gröfsten Teils zu Pikrinsäure oxydiert. — Es ist schon erwähnt, dafs die Gruppenreagentien auf Alkaloïde die hier in Frage kommende Substanz nicht präzipitieren, nur das Brom-Bromkali giebt einen orangen, käsigen Niederschlag. Besser entsteht er aber durch Bromwasser. In Alkohol, in Chloroform und

[1]) Ann. der Chem. und Pharm. 190 pag. 40.

Ammoniakflüssigkeit ist er löslich. — In konz. Schwefelsäure löst das Geoffroyin sich fast farblos, beim Erwärmen sich bräunend. Vanadinschwefelsäure färbt vorübergehend violett. Mit Salpetersäure abgedampft, bleibt ein gelber Rückstand, setzt man dann Kalilauge hinzu, so entsteht eine ziegelrote Färbung. Mit Zuckerlösung und konz. Schwefelsäure wird Geoffroyin rötlich. Liebermann's Reagens[1]) färbt sofort, aber nur vorübergehend rötlichbraun; neutralisiert man die farblos gewordene Flüssigkeit mit Ammoniak, so entsteht eine goldgelbe Färbung. Übergiefst man Geoffroyin mit Wasser und setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, so dafs dadurch noch nicht alles gelöst wird und erwärmt, so tritt nach der Lösung des Geoffroyins zuerst eine gelbrote Färbung auf, die durch Blauviolett in ein dauerndes Grün mit roter Fluorescenz übergeht, diese Färbung erhält sich wochenlang. Sie zeigt bei spektroskopischer Untersuchung keine Absorptionsstreifen. Zu viel Salpetersäure ist bei dieser Reaktion zu vermeiden, da sonst nur Grün- oder gar Gelbfärbung eintritt.

Frisch bereitetes Fröhde'sches Reagens löst das Geoffroyin zu einer schön blauen Flüssigkeit, welche keine Absorptionsstreifen zeigt. Beim Stehen an der Luft wird die Flüssigkeit bald schmutzig violett und dann vom Rande aus grün, bis die ganze Masse dauernd gelbgrün geworden. — Die Blaufärbung mit salpetriger Säure, die Hüttenschmid mit seinem „Surinamin" erhalten hat, konnte ich, wie auch schon Winkler, nicht erlangen.

In Millon'schem Reagens ist das Geoffroyin zu einer dunkelroten Flüssigkeit löslich, die eine Verdunkelung des Spectrum von der Frauenhofer'schen D-Linie bis zur H-Linie hervorruft, so dafs das Rot allein sichtbar bleibt. Veränderung der Konzentration und Dicke der Flüssigkeitsschicht, beeinflufste nur die Intensität der Absorption, ohne jedoch charakteristische Bänder auftreten zu lassen. Auch in verdünnter wässeriger Lösung kann das Geoffroyin mit Millon'schem Reagens nachgewiesen werden, indem sie, damit gekocht, sich rot oder doch rosa färbt; nach einiger Zeit entsteht ein roter Niederschlag. Auch in Rinden kann durch diese Reaktion das Geoffroyin dargethan werden. Man fällt die Abkochung, die man in einem Reagensglase bereitet hat, mit Bleiessig, filtriert, versetzt mit Millon'schem Reagens und erwärmt, es tritt dann über dem Nieder-

[1]) 5 T. KNO_2+95 T. H_2SO_4.

schlage Rotfärbung ein. (Besser gelingt die Reaktion, wenn man das Blei durch H_2S entfernt hatte.)

Die beiden letztgenannten Reaktionen gelingen auch sehr gut mit den Salzen des Geoffroyins.

Nach den Untersuchungen P. C. Plugge's geben diejenigen aromatischen Verbindungen mit Millon'schem Reagens eine Rotfärbung, welche an einem Benzol- oder Naphtalinkern eine Hydroxyl- oder Methoxylgruppe enthalten. Auch dann soll die Reaktion noch eintreten, wenn aufser der OHgruppe eine Aldehyd- oder Karboxylgruppe oder eine Seitenkette dem Benzolkern sich anlagert, ja selbst dann noch, wenn in der Seitenkette Hydroxyl- oder Amidogruppen vorhanden sind.

Ich habe daher das Phenol, die Salicylsäure und das Tyrosin in dieser Hinsicht mit dem Geoffroyin verglichen. Mit den beiden erstgenannten Körpern waren die Färbungen weniger schön rot, alle zeigten aber genau dieselbe Absorptionserscheinung.

Vergleichung des Geoffroyins mit dem Tyrosin und Ratanhin.

Da nach allem, was bisher über das Geoffroyin gesagt worden, eine grofse Ähnlichkeit desselben mit dem Tyrosin nicht zu verkennen ist, so war es angezeigt, diese beiden Körper mit einander näher zu vergleichen. — Die mit dem Geoffroyin angestellte Piria'sche[1]) Tyrosinreaktion, die ich in der von Schulze und Barbieri[2]) angegebenen Weise ausführte, gab ein positives Resultat, indem die gebildete Sulfonsäure mit Eisenchlorid sich prachtvoll violett färbte. — Die oben für das Geoffroyin angegebenen Reaktionen gelangen auch sämtlich mit dem Tyrosin, wobei besonders auf die bisher, wie es erscheint, noch unbekannte blaue Lösung in Fröde'schem Reagens hingewiesen werden mufs. Ausgenommen allein ist die Reaktion mit der Salpetersäure, da beim Tyrosin nur Gelbfärbung eintritt. Diese letztere Reaction, welche schon Kreitmair[3]) zur Unterscheidung des „Ratanhins" von Tyrosin empfohlen hat; die Differenz im Schmelzpunkt, der für das Tyrosin nach Siber[4]) bei 235° liegt; (ich fand jedoch, dafs das Tyrosin sich erst bei 270° zersetzt); die op-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 82 pag. 241.
[2]) Ber. d. d. chem. Gesell. Bd. 11 pag. 710. Auch Dragendorff. Pflanzenanalyse, pag. 213.
[3]) Ann. d. Chem. und Pharm. 176 pag. 64.
[4]) Ber. d. d. chem. Gesell. 17 pag. 2837.

tische Inaktivität [nach Mauthner[1]) ist für Tyrosin in alkalischer und salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = -8$ bis -9]; der Unterschied in den Löslichkeitsverhältnissen[2]); die verschiedene Färbung der Kupfersalze, die zwar im Übrigen einander sehr ähnlich sind, nur dafs das Geoffroyinkupfer violett, das Tyrosinkupfer blau gefärbt ist, sind als diejenigen Merkmale zu bezeichnen, welche ich zur Unterscheidung des Geoffroyins vom Tyrosin auffinden konnte. — Es genügt aber gewifs auch dieses um zu beweisen, dafs die beiden Körper nicht identisch sind, um so mehr als auch die von mir gefundene Formel des Geoffroyins durch ein Plus von CH_2 von der des Tyrosins abweicht. Hierdurch wird man jedoch veranlafst, das Geoffroyin als einen dem Tyrosin homologen Körper aufzufassen und für ein Methyl-Tyrosin $C_9 H_{10} (CH_3) NO_3$ zu halten.

Ein solcher Körper ist schon in den 60. Jahren von E. Ruge unter Städeler's Leitung in einem amerikanischen Ratanhiaextrakt aufgefunden worden, nachdem bereits im Jahre 1854 C. G. Wittstein in demselben Extrakte Tyrosin entdeckt zu haben glaubte. Ruge nannte den fraglichen Körper, den er für ein Homologes des Tyrosins erklärte, „Ratanhin". Im Jahre 1869 stellte ferner Gintl aus dem Harze der *Ferreia spectabilis (Resina d'angelim pedra)* das „Angelin" dar. Dieses Angelin stimmte in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung so völlig mit dem Ratanhin Ruge's überein, dafs die Ansicht Gintl's von der Identität beider Körper vollkommen gerechtfertigt erschien. Im Vorstehenden ist es mir weiter gelungen, nachzuweisen, dafs das in der echten Geoffroyarinde schon 1824 aufgefundene Surinamin oder Geoffroyin genau dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften besitzt, wie jenes Ratanhin oder Angelin.

Das Zusammengehören dieser drei, scheinbar aus so heterogenem Materiale dargestellten Körper kann aber nicht Wunder nehmen, wenn man berücksichtigt, dafs Kreitmair 1874 die Entdeckung machte, dafs das Ratanhin Ruge's nur anormaler Weise im Ratanhiaextrakte vorkommt, indem er zu der Überzeugung gelangte, dafs das Ratanhiaextrakt, aus dem Ratanhin isoliert worden war, mit anderen Extrakten, vielleicht mit dem von *Ferreira spectabilis,* ver-

[1]) Monatshefte für Chemie 3 pag 345.

[2]) Erlenmeyer und Lipp in d. Ann. d. Chem. u. Pharm. 219 pag. 173 u. Städeler in Ann. d. Chem. u. Pharm. 116 pag. 64.

fälscht war. Aufserdem habe ich die Rinden von *Ferreira spectabilis* mit den echten Geoffroyarinden verglichen und dabei gefunden, dafs sie zwar äufserlich sehr verschieden sind, im feineren Bau aber eine so überzeugende Ähnlichkeit zeigen, dafs man nicht umhin kann, die Stammpflanzen dieser beiden Rinden für sehr nahe verwandt zu erklären[1]). Auch läfst sich vom botanischen Standpunkt aus die Zusammengehörigkeit der beiden Mutterpflanzen nicht von der Hand weisen und hat daher auch Saldanha bereits die *Ferreira spectabilis*, *Andira spectabilis* benannt.

Um die Identität dieser drei Körper über allen Zweifel zu erheben, stellte ich mir das mit dem „Ratanhin" identische „Angelin" Gintl's aus der Ferreirarinde dar. Die Rinde war von Prof. Dr. G. Dragendorff von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen und mir gütigst zur Verfügung gestellt worden.

Die Darstellung gestaltete sich des gröfseren Gerbstoff- und Farbstoffgehalts wegen schwieriger, auch war die Ausbeute geringer, als ich sie bei der Rinde von *Andira inermis* gefunden. Der Körper den ich als Angelin isolierte, stimmte jedoch in allen Eigenschaften, auch im Schmelzpunkte und in den Löslichkeitsverhältnissen, mit dem Geoffroyin überein. Die Elementaranalyse ergab ebenfalls dieselbe Zusammensetzung:

0,262 g „Angelin" ergaben 0,5957 g CO_2 = 62,01 Proz. C.
und 0,1665 g H^2O = 7,06 „ H.
0,1615 g „Angelin" ergaben 0,1162 g N = 7,19 „ N.
Sauerstoff 23,74 „

Hieraus berechnet sich wiederum die Formel $C_{10}H_{13}NO_3$.

Da es mir aufserdem, wenn auch nur durch einen Vorversuch, gelungen ist, dieses Methyl-Tyrosin auch in der im pharmakognostischen Teil beschriebenen Rinde von *Andira anthelmintica* nachzuweisen, und da dieser Körper voraussichtlich auch in den bis jetzt noch nicht untersuchten Andiraarten wird aufzufinden sein, so wäre es zweckmässig ihm den Namen „Andirin" beizulegen, und die Benennungen Surinamin, Geoffroyin, Ratanhin, Angelin fallen zu lassen.

[1]) Eine Beschreibung der in unserer hiesigen Sammlung befindlichen Ferreirarinden gab ich im pharmakognostischen Teil.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig.

Über den Alkaloïdgehalt der Rinde von *Strychnos Nux vomica* und der Samen von *Strychnos potatorum L. fil.*

Von H. Beckurts.

(Eingegangen den 15. VII. 1892.)

In der verdienstvollen Arbeit F. A. Flückiger's[1]) über die Verbreitung der Alkaloïde in den Strychnos-Arten wird auch einer Untersuchung des Holzes von Strychnos Nux vomica auf Alkaloïde Erwähnung gethan. Aus 25 g desselben konnte D. Steigert 0,1271 g = 0,5084 Proz. Alkaloïdpikrate isolieren, welche nach dem Verfahren von J. E. Gerock[2]) getrennt wurden. Auf Grund der hierbei erhaltenen Resultate wird der Gehalt des Holzes an Strychnin zu 0,2285 Proz. und an Brucin zu 0,077 Proz. angegeben. In den Blättern der Strychnos Nux vomica fand Hooper[3]) vor einiger Zeit etwa $^1/_3$ Proz. Brucin, aber kein Strychnin. Unter diesen Umständen dürfte die Mitteilung einer Untersuchung der Rinde von Strychnos Nux vomica Interesse bieten, welche schon vor längerer Zeit von mir und Herrn C. Vilmar ausgeführt ist und das im Vergleich zu den bei der Untersuchung des Holzes erhaltenen Resultaten auffallende Ergebnis geliefert hat, dafs die Rinde neben Brucin wirklich nur Spuren Strychnin erhält.

Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes wurden 10 g der gepulverten Rinde mit 10 g gelöschtem Kalk und wenig Wasser innig gemischt und das Gemisch sofort im Extraktionsapparate von Soxhlet mit Äther so lange ausgezogen, bis der ablaufende Äther nicht mehr bitter schmeckte. Der Rückstand des Ätherauszuges wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und das Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat neutral reagierte.

---

[1]) Diese Zeitschr. 1892, 230, 343.
[2]) Diese Zeitschr. 1889, 227, 158.
[3]) Pharm. Journal 1890, XXI, 493.

Das braun gefärbte Filtrat wurde mit Ammoniak alkalisiert und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Von den Chloroformauszügen wurde das Chloroform abdestilliert, der Rückstand im Kolben bis zur Verjagung des Ammoniaks erwärmt, mit 10 ccm $^1/_{10}$ N. Salzsäure aufgenommen, 5 Minuten auf dem Wasserbade digeriert, filtriert, mit heifsem Wasser nachgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigte und mit $^1/_{100}$ N. Alkali der Überschufs an Säure unter Anwendung von Kochenille als Indikator zurücktitriert. In drei Versuchen wurden zur Bindung der Alkaloïde verbraucht:

I	48 ccm	$^1/_{100}$ N. Salzsäure
II	49 ccm	$^1/_{100}$ „ „
III	48,5 ccm	$^1/_{100}$ „ „

Es würde dies bei der Annahme, dafs Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen anwesend sind, entsprechen:

I	1,632	Proz. Alkaloïd
II	1,66	„ „
III	1,649	„ „

Um nun das Verhältnis zwischen Brucin und Strychnin in diesem Gemische festzustellen, wurden die bei den drei Versuchen erhaltenen Alkaloïdsalzlösungen in der von mir früher[1]) beschriebenen Art und Weise gereinigt und in stark salzsaurer Lösung mit Ferrocyankaliumlösung, von welcher 14 ccm 0,1 Strychnin entsprach, titriert[2]). Schon nach Verbrauch von 0,2 ccm dieser Lösung trat bei der Tüpfelreaktion auf Eisenchloridpapier Blaufärbung ein. Mithin war Strychnin gar nicht oder nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Es wurden nunmehr 100 g der gepulverten Rinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der erhaltene Auszug mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat wurde konzentriert, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Der Rückstand der vereinigten Ätherausschüttelungen wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung wiederum alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. In dem jetzt bei Verdunstung des Äthers sich ergebenden Rückstande liefs sich Brucin mit Leichtigkeit, aber kein Strychnin nachweisen. Eine äufserst schwache Reaktion auf Strychnin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure konnte aber erhalten werden mit dem Rückstande, welcher bei der

[1]) Arch. d. Pharmac. 1890, 228, 342.
[2]) Arch. d. Pharmac. 1890, 228, 342 und Pharm. Centralhalle 1887, Nr. 10.

Behandlung des Alkaloïdgemisches mit Chlorwasser blieb, wodurch bekanntlich eine Abtrennung des Brucins als leicht lösliches Dichlorbrucin erfolgt[1]). Dasselbe gelang mit dem Rückstande, der sich ergab, als die konzentrierte Lösung der Alkaloïde in wenig Salzsäure mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid versetzt und der erhaltene, höchst unbedeutende Niederschlag nach dem Zerlegen mit Natronlauge mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug verdunstet wurde.

Durch diese Versuche ist unzweifelhaft bewiesen, dafs die Rinde von Strychnos Nux vomica neben geringen Spuren Strychnin nur Brucin enthält.[2])

Bei dieser Gelegenheit wurde das Verhältnis ermittelt, in welchem Brucin und Strychnin gemischt sein können, ohne dafs die Gegenwart des Brucins den Eintritt der bekannten Strychninreaktion mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure hindert. Deutlich tritt die Reaktion noch bei einem Verhältnis von 1 Teil Strychnin auf 20 Teile Brucin ein, eine undeutliche Reaktion ist noch zu bemerken, sofern auf 1 Teil Strychnin 40 Teile Brucin kommen; jedoch mufs die Menge des vorhandenen Strychnins hierbei mindestens 0.001 g betragen, während bei Abwesenheit von Brucin nach de Vrij und Burg und in Übereinstimmung mit G. Dragendorff 0,000 001 reines Strychnin hinreichend sind, um die charakteristische Reaktion zu erhalten.

Die Reaktion mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, welche eine Mischung von 1 Teil Strychnin und 40 Teilen Brucin giebt, entsprach in ihrer Intensität etwa derjenigen, welche bei der Untersuchung der Strychnosrinde auf Strychnin erhalten wurde. Da diese Reaktion aber mit einem Alkaloïdgemenge ausgeführt wurde, aus welchem durch Behandlung mit Chlorwasser oder Ferrocyankalium die gröfste Menge Brucin schon entfernt war, so dürften auf je 40 Teile Brucin sich weit weniger als 1 Teil Strychnin in der Rinde finden.

Die Samen von Strychnos potatorum L. fil. enthalten nach den Untersuchungen von Flückiger und Maisch[3]) weder Strychnin noch Brucin, demgegenüber wollen die Verfasser der Pharmacographia

---

[1]) Vergl. Flückiger, Pharm. Ztg. 1886, 281 und Pharm. Jahresber. 1886, 9 sowie diese Zeitschr. 1890, 228, 330,

[2]) Damit steht im Einklange das Ergebnifs einer Arbeit von W. J. Shmithe (The Pharm. Era 1892 No. VII Vol. 7, 200), welche ich bei der Correctur dieser Arbeit kennen lernte. Der von diesem in der Strychnosrinde gefundene hohe Alkaloidgehalt [6.4%] dürfte auf die Methode zurückzuführen sein, bei welcher unreines Alkaloid isolirt wurde.

[3]) Vergl. S. 350 dieses Archivs.

indica, Dymock, Warden und Hooper, Brucin aber kein Strychnin in den Samen nachgewiesen haben. Zur Beseitigung dieses Widerspruchs in den Angaben habe ich eine kleine Menge der Samen von Strychnos potatorum, welche ich der Güte der Herren Christy & Co. in London verdanke, im Vereine mit Herrn C. Peinemann auf Alkaloïdgehalt geprüft.

Die zerkleinerten Nüsse wurden zu dem Zweck mit weinsäurehaltigem Weingeist extrahiert und die Auszüge in geeigneter Weise gereinigt; aus den Auszügen konnte aber weder Strychnin noch Brucin isoliert werden.

Über die Prüfung von Ferrum reductum.

Von G. Vulpius und E. Holdermann.

(Eingegangen, den 15. IX. 1892.)

In seiner Veröffentlichung „Über die Haltbarkeit titrierter Lösungen des Kaliumpermanganats“ (Archiv der Pharmacie, 1892, S. 321) beschäftigt sich Herr Dr. Bruno Grützner mit einer Angabe in unserem Kommentar zum Arzneibuch für das Deutsche Reich, deren Richtigkeit er glaubt in Zweifel ziehen zu müssen.

Wir haben dort nach Erklärung der vom Arzneibuche vorgeschriebenen Bestimmungsweise des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum auf jodometrischem Wege nach vorherigen Behandlung mit Merkurichlorid noch Folgendes bemerkt:

„Erfahrung und Rechnung haben gezeigt, dafs man die „Behandlung mit Merkurichlorid unterlassen und dafür 0,25 g „des Präparates unmittelbar in 10 ccm verdünnter Schwefel„säure aufnehmen, mit Permanganat oxydieren, dann die „Jodausscheidung bewirken und mit Zehntel-Normal-Natrium„thiosulfat ihrer Gröfse nach bestimmen kann. Von „letzterem müssen bei 90 Proz. metallischem Eisen mindes„tens 43,4 ccm verbraucht werden. Je mehr Fe_3O_4 vor„handen, um so geringer der Thiosulfatverbrauch. Den „Prozentgehalt an metallischem Eisen findet man, wenn man „die für 0,25 g Ferrum reductum verbrauchten ccm Thio„sulfat mit 8,12 vervielfacht und von der sich ergebenden „Zahl 262.5 abzieht.“

Herr Dr. Grützner hat nun hieraus den Schluſs gezogen, wir seien der Ansicht gewesen, es werde bei der beschriebenen Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure dem Ferrum reductum nur das metallisch vorhandene Eisen entzogen, während Eisenoxyduloxyd ungelöst zurückbleibe. Eine solche Meinung wäre natürlich völlig irrig und sie hat uns daher auch gänzlich fern gelegen. Das angegebene abgekürzte jodometrische Verfahren gründet sich vielmehr auf die Möglichkeit, das Verhältnis von metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd im Ferrum reductum durch einen einzigen Titer zu bestimmen, worüber Näheres auf Seite 5 und 6 der sich mit der Massanalyse befassenden Einleitung unseres Kommentares zu finden ist. Bekanntlich werden ja in ähnlicher Weise zwei nebeneinander vorhandene Haloïdsalze durch einen einzigen Titer unter Benutzung einer Gleichung mit zwei Unbekannten bestimmt.

Übrigens thut uns Herr Dr. Grützner zu viel Ehre an, wenn er heute von einer Methode „von Vulpius und Holdermann" spricht, denn schon ein halbes Jahr vor Beginn des Erscheinens unseres Kommentares, nämlich auf Seite 55 der Apotheker-Zeitung von 1890, berichtet Herr Professor E. Schmidt über die Ergebnisse von Versuchen, welche bezüglich einer praktischen massanalytischen Bestimmung des Eisens im Ferrum reductum von Herrn Dr. A. Partheil im Marburger pharmaceutisch-chemischen Universitätslaboratorium angestellt worden sind. Das dort beschriebene Verfahren, welches sowohl im Jahresbericht der Pharmacie (1890, S. 232) als auch in der Pharmaceutischen Zentralhalle (1890, S. 109) besprochen wurde und daher der allgemeinen Kenntnis kaum entgangen sein dürfte, ist nun gerade dasjenige, welches wir auch in unserem Kommentare mitgeteilt und dessen vorzügliche Brauchbarkeit wir durchaus bestätigt gefunden haben. Die Richtigkeit seiner rechnerischen Grundlagen ergiebt sich aus folgenden Ausführungen seines Urhebers:

„Es seien p Gramm Ferrum reductum zur Bestimmung verwendet und m ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfat verbraucht worden, so sind in diesen p Gramm, da 1 ccm der Thiosulfatlösung 0.0056 Fe entspricht, 0.0056 m Gramm Gesamteisen vorhanden, oder in Prozenten

$$p : (0{,}0056\ m) = 100 : x$$

$$x = \frac{0.56\ m}{p}$$

Sind aber $\frac{0.56\ m}{p}$ Prozente des Präparates Eisen, so bleiben

unter der Voraussetzung, dafs dasselbe nur aus Fe und Fe_3O_4 besteht

$$\left[100 - \frac{0.56\ m}{p}\right]$$

Prozente für den Sauerstoff.

Berechnet man nun den Sauerstoff auf Prozente Fe_3O_4, so findet man

$$O_4 : Fe_3O_4 = \text{ges. Menge } O : y$$

$$64 : 232 = \left[100 - \frac{0.56\ m}{p}\right] : y$$

$$y = \frac{232}{62}\left[100 - \frac{0.56\ m}{p}\right]$$

Der Prozentgehalt des Präparates an metallischem Eisen ergiebt sich sodann zu

$$z = 100 - \frac{232}{64}\left[100 - \frac{0.56\ m}{p}\right]$$

$$z = \frac{2.03\ m}{p} - 262.5.\text{“}$$

Die Dinge sind also völlig in Ordnung und nur einem Mifsverständnisse von Herrn Dr. Grützner konnten die Bedenken gegen die Aufnahme des abgekürzten Gehaltsbestimmungsverfahrens in unseren Kommentar entspringen.

Übrigens kann aus den bei diesem Verfahren erhaltenen Zahlen, also in letzter Linie aus dem Thiosulfatverbrauch der Gehalt des Präparates an unverbundenem Eisen auch in einfacherer Weise abgeleitet werden. Nehmen wir z. B. die von Herrn Dr. Grützner angeführte Probe I, bei welcher er einen Gesamteisengehalt von 97.51 Proz. gewichtsanalytisch festgestellt hat, so werden 0.25 g eines solchen Ferrum reductum nach Lösung in verdünnter Schwefelsäure, Oxydation mit Permanganat und bewirkter Ausscheidung des Jods zur Bindung des letzteren 43.53 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfat, entsprechend 0.2438 g Eisen, verbrauchen. Es bedeuten 100—97.51 natürlich 2.49 Proz. Sauerstoff in Form von Fe_3O_4. Nun sind aber $\frac{Fe_3O_4}{O_4} = 3.625$, die 2.49 Proz. Sauerstoff entsprechen daher 2.49 mal 3.625 = 9.026 Proz. Fe_3O_4, mithin mufs das untersuchte Präparat 100—9,026 = 90.974 Proz. metallisches, nicht an Sauerstoff gebundenes Eisen enthalten.

Diese Ausführungen dürften zur Klarstellung der thatsächlichen Verhältnisse vollständig genügen.

Mitteilungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Über den Sitz der Alkaloïde in Strychnossamen.

Von J. E. Gerock, Assistent am Institute, und F. J. Skippari.

(Eingegangen den 10. VIII. 1892.)

Die Frage nach dem Sitze der Alkaloïde im Strychnossamen ist schon öfters behandelt worden; sieht man sich aber in den bezüglichen Mitteilungen um, so wird man zur Einsicht gelangen, dafs die Beantwortung in zufriedenstellender Weise noch nicht erfolgt ist. Wir haben es versucht, zur Klärung der Verhältnisse beizutragen: im Nachstehenden sollen unsere Erfahrungen mitgeteilt werden.

Sieht man von einzelnen unwichtigen Notizen ab, so sind es hauptsächlich die Arbeiten von Alex. Rosoll[1]) und von Lindt[2]), welche von Bedeutung sind.

Letzterer verfuhr folgendermaafsen: in Schnitten, welche zuerst durch Maceration in Petroleumäther vom Fette befreit worden waren, wird durch eine Mischung von konz. Selensäure mit $^1/_5$ Salpetersäure auf Brucin reagiert. Mit ebensolchen fettfreien, aber zum Entfernen des Brucins noch mit absolutem Alkohol ausgezogenen Schnitten[3]) wird das Strychnin mittels einer Lösung von Ceriumsulfat in konz. Schwefelsäure[4]) erkannt. Beide Reaktionen werden als sehr scharf bezeichnet und sollen den Nachweis bringen, dafs beide Alkaloïde in den Wandverdickungen der Zellen sich aufhalten.

---

[1]) Rosoll, Alexander. Beiträge zur Histochemie der Pflanzen. Sitzungsber. der Wiener Akad. der Wissenschaften, math. u. naturw. Kl. Band LXXXIX. 1. Abt. p. 147. Siehe auch Beckurts, Jahresber. 1883/84. p. 178.

[2]) Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie I: Jahresber. 1885. p. 377.

[3]) Es ist dieses jedenfalls eine unrichtige Voraussetzung. Freies Brucin ist allerdings in abs. Alkohol leicht löslich, während freies Strychnin es nur viel weniger ist; in den Samen aber sind die Alkaloïde nicht frei, sondern in Form von Salzen vorhanden. Absol. Alkohol löst diese Verbindungen ganz gleichmäfsig auf, so dafs das Verhältnis nicht wesentlich gestört wird. Die später noch angeführte Probe von Brechnusspulver, in welcher das ungefähre Verhältnis von 2 Brucin zu 1,5 Strychnin ermittelt wurde, giebt mit absol. Alkohol eine Tinktur, in welcher das Verhältnis direkt zu 2 Brucin auf 1,42 Strychnin bestimmt wurde.

[4]) Das sog. Sonnenschein'sche Reagens, Ber. d. d. chem. Ges. III (1870) p. 633.

Verfährt man möglichst genau nach den Angaben des Verf., so gelingt es allerdings, mit Schnitten der Samen von *S. nux vomica* und *S. Ignatii*, die für Strychnin und Brucin charakteristischen Farbenreaktionen zu erhalten, während aber Lindt angiebt, dafs dieselben innerhalb der Wandverdickungen sich bemerkbar machen, so ist es nach unseren Wahrnehmungen in den meisten Fällen nicht möglich, über den Ort, wo die Farbe auftritt, etwas Bestimmtes auszusagen. Die Färbungen, die auch nur bei geringen Vergröfserungen gut sichtbar sind, erstrecken sich gewöhnlich sehr schnell gleichmäfsig durch das ganze Präparat. In anderen Fällen würde es aber eher danach aussehen, als ob die Färbungen zuerst gerade in dem Inhalte des Hohlraumes der Zellen entständen.

Rosoll dagegen, welcher auf Strychnin mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat experimentierte, vertritt die ganz entgegengesetzte Ansicht, die nämlich, dafs die Alkaloïde ihren Sitz im Zelleninhalte haben. Rosoll's Mitteilungen geben aber von vornherein zu einem schwerwiegenden Bedenken Anlafs. Er will nämlich den Sitz der Alkaloïde nicht nur in Brechnüssen, sondern auch in den Samen von *S. potatorum* erwiesen haben. Letztere ist aber gerade dadurch ausgezeichnet, dafs ihre Samen keine Spur von Alkaloïden enthalten. Dieses geht schon aus der bekannten Verwendung derselben in ihrem Heimatlande Indien hervor, wo der durch Zerstampfen mit wenig Wasser gewonnene Brei zur Klarifikation von Trinkwasser dient.[1]) Übrigens hat der wässerige Auszug dieser Samen nur fade schleimigen, nicht bitteren Geschmack und es ist uns nicht gelungen aus 50 g derselben auch nur eine Andeutung der Anwesenheit eines Bestandteiles mit Alkaloïdeigenschaft zu erhalten. Sollte also Rosoll wirklich mit echten Samen von *S. potatorum* operiert haben, so würde es seine Methode geradezu verurteilen.

Abgesehen davon, hat aber das Verfahren, wie es von beiden Forschern angewendet wurde, den grofsen Nachteil, dafs auf ein so leicht angreifbares Gewebe, wie ein Endosperm, die heftig zerstörende konz. Schwefelsäure einwirkt, welche sofort tiefeingreifende Veränderungen hervorruft. Des Weiteren sind die Reaktionen, welche die Anwesenheit der Alkaloïde kenntlich machen sollen, solche, welche eine vorhergegangene Lösung derselben verlangen. In der konz. Säure diffundieren diese Lösungen sehr rasch, das ganze Präparat sieht wohl gefärbt aus, es ist aber nicht mehr angängig, zu erkennen, wo die Färbung zuerst auftrat.

Legt man einen dünnen Schnitt des Brechnufsendospermes auf dem Objektträger in konz. Schwefelsäure und läfst nun unter das Deckglas von dem Sonnenschein'schen Reagens einfliefsen, so

---

[1]) Der Speciesname spielt auf diese Verwendung an: derselbe hat aber durchaus nichts mit dem als „Saeufer" übersetzten *potator* zu schaffen, etwa wegen einer arzneilichen Verwendung gegen delirium potatorum oder dgl., wie gelegentlich behauptet wird. Litteratur über *S. potatorum* im Aufsatze von Flückiger und A. Meyer: Über Frucht und Samen von *Strychnos Ignatii*, Arch. d. Pharm. XVI. (1881) p. 403.

dafs die reine Säure nur langsam aus dem Schnitt verdrängt werde, so bemerkt man bald violette, schnell verblassende Streifen, die aus dem Schnitte herausziehen. Die Protoplasmareste färben sich auf kurze Zeit rosa, die Zellenwandungen verschwinden zusehends und später schwimmen in einer gelbrötlichen Flüssigkeit zahlreiche Öltropfen, die auch eine zeitlang etwas rötlich gefärbt sind. Nach etwa einer halben Stunde ist jedenfalls alles so weit zerstört, dafs nur noch spärliche Reste des Plasmas mit den kaum noch zu unterscheidenden Öltropfen sichtbar sind.

Beobachtet man hingegen einen Schnitt der in reiner konz. Schwefelsäure liegt, so wird man Folgendes wahrnehmen: Die primären Zellwände werden ziemlich rasch aufgelöst, langsamer die Verdickungsschichten, während die Masse des eingetrockneten Protoplasmas zunächst gelb wird. Zu gleicher Zeit fliefsen die in demselben enthaltenen Fettkörper zu gröfseren oder kleineren Tropfen zusammen, welche als stark lichtbrechende, runde, vorerst nicht gefärbte Linsen in der Schwefelsäure schwimmen. Nach einer Viertelstunde etwa sind Zellwände verschwunden, Protoplasmareste rosa gefärbt und diejenigen Öltropfen, welche nicht aus der nächsten Nähe des Schnittes sich entfernt haben, nun schön rosa, bis lila, oder violett gefärbt. Diese Färbung wird durch Anwesenheit von Spuren von Kaliumdichromat oder Ceriumsulfat nicht beeinträchtigt, während mehr davon dieselbe sofort aufhebt.

Derselbe Vorgang ist bei *S. potatorum*, gegen *S. nux vomica* allerdings blasser erscheinend, zu beobachten, und hier könnte allenfalls eine Erklärung für die Rosoll'sche Behauptung gefunden werden. Derselbe hätte dann diese Violett- oder Lilafärbung, welche aber nichts mit den Alkaloïden zu thun hat, für eine Strychninreaktion gehalten.

Es ist dies die bereits im Jahre 1829 von Raspail[1]) wahrgegenommene Eiweifsreaktion, welche nach den Untersuchungen von Mylius[2]) auf Einwirkung des durch die konz. Schwefelsäure aus den Kohlehydraten gebildeten Furfurols auf die Eiweifsstoffe des Protoplasmas beruht.

Bei einer Reihe von anderen, sogenannten Hornendospermen, wo dieselben Bedingungen zutreffen: Cellulose, resp. Zucker, Proteïde und Fett, treten durchaus ähnliche Farbenerscheinungen auf. So z. B. beim Kaffee. Ganz besonders schön sind dieselben im Endosperme von *Elaeis guineensis*, den Palmkernen, wo die grofsen Fettropfen innerhalb einer halben Stunde prachtvoll violett werden. Blasser erscheint die Färbung bei Dattelkernen, bei den Steinnüssen, (den Samen der Palme *Phytelephas macrocarpa,*) und eben bei *Strychnos potatorum.*

Die Alkaloïde im vorliegenden Falle aufserhalb des Endosperms suchen zu wollen ist unmöglich, einfach weil es für die 5 oder mehr

---

[1]) Annales des sciences d'observation I (1829) p. 72.

[2]) Zeitschrift für physiologische Chemie XI (1887) p. 493. Siehe auch: E. Nickel, Die Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen (1890) p. 37.

Prozente die mitunter vorkommen, ein anderes Unterkommen nicht gibt. Der winzige Embryo und die dünne Hülle mit dem haarähnlichen Belag sind nicht im Stande, die Alkaloïde allein aufzunehmen. Obendrein hat ja die Ignatiusbohne, wie sie im Handel vorkommt, einen Haarbesatz nicht mehr. Im Endosperme selbst sind nur drei Fälle denkbar: die Alkaloïde sind enthalten, entweder im Protoplasma, resp. Zellinhalt, oder in den Zellwandungen, oder auch in Beiden zugleich.

Da es zunächst keinerlei Grund gibt, in dem ganz gleichmäfsigen Gewebe eine Lokalisation in besonderen Zellen oder gar ein gesondertes Vorkommen der beiden Hauptalkaloide in Erwägung zu ziehen, so versuchten wir es, eine Vorstellung zu gewinnen über die Menge von Alkaloïden welche, gleichmäfsige Verteilung vorausgesetzt, in einer einzelnen Zelle existieren wird.

Ausgesuchte Exemplare der Brechnüsse wurden durch Schaben vom Haarbesatz und von der äufseren, braungefärbten Schicht, bis auf das weifse Endosperm, befreit. Von diesem wurde dann durch Wägung in einer indifferenten Flüssigkeit das spezifische Gewicht bestimmt.[1]) Wir wählten zu diesem Zwecke reines Benzol vom spezifischen Gewichte 0.8850 bei 15° C. Ganz indifferent ist auch dieses nicht, weil es jedenfalls ein Lösungsvermögen dem Fette gegenüber besitzt. Doch wird bei der geringen Menge desselben und etwas beschleunigtem Arbeiten daraus ein nennenswerter Fehler nicht entstehen. Das Benzol hat den Vorzug seiner grofsen Dünnflüssigkeit: auch zieht es nur sehr langsam in das Gewebe selbst hinein.

Es wurde auf diese Weise, aus einer Anzahl von Bestimmungen deren Einzelergebnisse sehr nahe untereinander übereinstimmten, das mittlere spezifische Gewicht des Endosperms der Brechnufs, auf Wasser bei 15° C. bezogen, zu 1.334 gefunden.

Von denselben Stücken, welche zu diesen Bestimmungen gedient hatten, wurden dann eine Anzahl dünner Schnitte hergestellt, und zwar von jedem Stücke in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen, welche dann Länge, Breite und Höhe der Zellen in ihren Flächen aufnehmen. In jeder Schnittserie wurden die betreffenden Dimensionen mit dem Okularmikrometer gemessen.

Die äufsersten Zellreihen des Endosperms und in geringerem Mafse diejenigen, welche die Lappen desselben nach der Mittelspalte abgrenzen, sind kleiner als diejenigen, welche die Masse ausmachen. Von Messung dieser Grenzzellen wurde abgesehen. Für eine mittlere Zelle ergaben sich 65, 63 und 50 Mikromillimeter als Mittel jeder der drei Ausdehnungen. Bei der ausgeprägten Gleichmäfsigkeit des Gewebes, welche die Einzelzahlen der Messungsreihen auch zeigten, wird man demnach einer Durchschnittszelle einen Rauminhalt von 0.00020475 mm^3 erteilen dürfen. Diesem entspricht, aus dem spezifischen Gewichte abgeleitet, ein Gewicht von 0.00027314 mg. Wir

[1]) Beim Trocknen schrumpfen die beiden Hälften des Endosperms zusammen, so dafs öfters in der Mitte des Samens eine Höhlung entsteht. Um dieses zu berücksichtigen, wurden die Samen gespalten und die beiden Lappen dann miteinander gewogen.

haben zwar aus den Brechnüssen, die zu den vorigen Bestimmungen verwendet wurden, den Alkaloïdgehalt nicht bestimmt, nehmen wir aber als Gesamtgehalt 5 Proz., welches schon eine hohe Zahl ist[1]), und das Verhältnis von Strychnin zu Brucin wie 1 zu 2 an, so enthielte diese Durchschnittszelle:

Strychnin 0.000004552 mg
Brucin 0.000009104 „

Daraus geht doch wohl ohne Weiteres hervor, dafs die Umstände recht ungünstig sind, um bei solch homoeopathischen Mengen an Alkaloïden mittels Reaktionen die, obwohl äufserst empfindlich, aber nur sehr kurze Zeit andauern, deren Sitz erkennen zu wollen. Auch erscheint es fraglich, ob die Empfindlichkeit der Reaktion selbst so weit geht, dafs in Gegenwart sonstiger Körper, der Inhalt jeder einzelnen Zelle eine unterscheidbare Färbung zeigen kann.

Wir versuchten sodann die Anwesenheit der Alkaloïde, da es sich doch um eine Ortsbestimmung handelt, durch solche Reaktionen zu erkennen, bei welchen eine Lösung nicht stattfindet, sondern dieselben an der Stelle fixiert, d. h. unlöslich gemacht werden, wo sie sich gerade befinden.

Wir wählten dazu das sogenannte Mayer'sche Reagens, die Lösung von Kaliumjodhydragyrat. Dünne Schnitte der Versuchsobjekte wurden während einiger Stunden darin mazeriert. Bei *Nux vomica* und *S. Ignatii* nehmen die Schnitte, die in Wasser suspendiert durchscheinend aussehen, in dem genannten Reagens bald ein weifsliches, trübes Aussehen an, welches an den etwas dickeren Stellen gelblich wird, während solche von *S. potatorum* hell erscheinen und es auch bleiben. Werden nun die einige Male mit Wasser ausgewaschenen Schnitte in Schwefelwasserstoffwasser gelegt, so färben sie sich, bei alkaloïdhaltiger Substanz, nach und nach braun, und dann schwarz.[2])

Schnitte von *S. potatorum, Coffea, Elaeis, Phytelephas* werden nicht geschwärzt, ebensowenig solche von *S. nux vomica* oder *S. Ignatii* welche zuerst mit angesäuertem Alkohol ausgezogen worden sind.

Besonders scharf nach dem Aufhellen der geschwärzten Schnitte durch einiges Liegenlassen in Glycerin zeigen sich dann die Hohlräume der Zellen mit schwarzer körniger Substanz durchsetzt, während die Wände hell geblieben sind. Bei *S. nux vomica* haben aber auch die Wände einen grauen oder bräunlichen Ton angenommen; mit gut aufgehellten Schnitten und bei entsprechender Vergröfserung stellt sich dann heraus, dafs die Protoplasmafäden, welche die zahlreichen Tüpfelkanäle[3]) der Wandverdickungen ausfüllen, schwarz punktiert sind, wodurch die ganze Zellwand, bei unzureichender Vergröfserung, grau aussieht.

---

[1]) Vgl. Flückiger's Pharmakognosie (1891) pag. 1018.

[2]) Das Auswaschen soll nur die anhängende nicht gebundene Menge des Quecksilbersalzes entfernen; längeres Waschen würde auch die Alkaloïdjodhydrargyrate lösen, welche zwar in Wasser sehr wenig löslich sind, bei so kleinen Mengen aber bald auch ausgewaschen sind.

[3]) Siehe Flückiger und A. Meyer, loc. cit., woselbst auch eine Abbildung.

Bei *S. Ignatii* ist solches nicht der Fall, was mit der Beschaffenheit der Wände, welche nur einzelne gröfsere Tüpfel zeigen, auch im Einklang steht.

Es wäre demnach wohl mit Sicherheit anzunehmen, dafs die Alkaloïde ausschliefslich in dem Inhalte der Endospermzellen, nicht aber in deren Wänden gelagert sind. Alle Zellen des Endosperms enthalten Alkaloïd, wahrscheinlich in gleichmäfsiger Weise: die dunklere Färbung welche die Randstellen der Schnitte zeigen, wird wohl blos darauf zurückzuführen sein, dafs Schnitte, welche nach der Mitte des Endosperms einschichtig sind, gegen den Rand mit seinen kleinen Zellen mehrschichtig werden.

Die Alkaloïde sind auch in der Zelle selbst, sowohl im Protoplasma, resp. Zellsafte, als auch in den darin emulgierten Öltröpfchen enthalten, denn zwei Proben von Brechnufspulver (je 40 g) gaben an Äther 2.512 resp. 2.760 Proz. Fett ab, welches durch Schütteln mit angesäuertem Wasser Alkaloïde an dasselbe abgegeben hatte, deren Pikrate 0.082, resp. 0.095 wogen. In beiden Fällen war darin sowohl Strychnin, als Brucin vorhanden.

Der Rest der Alkaloïde, in der ersten Probe 2.02 Proz. Brucin und 1.488 Strychnin[1]), ist in einer in Äther unlöslichen Form vorhanden; längeres Extrahieren mit diesem Lösungsmittel, löst nur zweifelhafte Spuren mehr auf, wenn einmal das Öl ausgewaschen ist. Von demselben Pulver wurden 40 g mit etwa 10 g frischen Mandelöles zusammengerieben und nach einigen Tagen mit Äther extrahiert. In angesäuertem Wasser lösten sich aus dem Ätherauszug Alkaloïde, deren Pikrate 0.080 g wogen. Einmal entfettetes Pulver giebt auch nicht weiter Alkaloïd ab, wenn es mit Öl durchtränkt, wieder mit Äther ausgezogen wird. So wird anzunehmen sein, dafs ein gewisser Bruchteil des Gesamtalkaloïdgehalts in besonderer Form im Fette gelöst ist. Es ist auch wohl nur eine Lösung, und nicht etwa eine Verbindung mit dem Fettkörper, da durch wiederholtes Schütteln mit Wasser allein, das ätherische Extrakt den ganzen Alkaloïdgehalt an dasselbe abgiebt.

Das Fett selbst ist zuerst dünnflüssig, scheidet aber bald körnige Krystallwarzen von Palmiin ab und nach einigen Tagen hat es butterähnliche Konsistenz angenommen.

Strychnos Ignatii zeigt analoge Verhältnisse. Eine Probe von feinem Ignatiusbohnenpulver, mit einem Gesamtgehalte von 2.82 Proz. Strychnin und 1.47 Proz. Brucin, gab an Äther nur 0.895 Proz. Fett und Fettähnliches ab, von stark gelber Farbe, welche aber so wenig Alkaloïd enthielten, dafs aus 40 g des Pulvers die Pikrate nicht wägbar waren. Damit in Übereinstimmung steht, dafs das Ignatiaendosperm bei der Raspail'schen Reaktion nur sehr wenig violettwerdende Öltröpfchen zeigt.

---

[1]) Über das Trennungsverfahren siehe Archiv der Pharm. XXVII (1889) pag. 158.

Die Alkaloïde wurden ausgezogen mittels einer Mischung zu gleichen Raumteilen aus Alkohol und Chloroform, mit Ammoniakgas gesättigt. Das Pulver färbte sich zuerst gelb, dann von oben herab dunkelgrün. Das nun getrocknete Pulver behielt eine grünliche Färbung, die Extraktionsflüssigkeit färbte sich hingegen nicht auffallend.

Verlag von Bernhard Friedrich Voigt in Weimar.

Die fetten Oele

des Pflanzen- und Tierreiches,

ihre Gewinnung und Reinigung, ihre Eigenschaften u. Verwendung.

Ein Handbuch für Fabrikanten, Ingenieure und Chemiker,

enthaltend: Vollständige Beschreibung der Oelgewinnung durch Pressung und Extraktion, sowie der Reinigung und Bleichung der Oele, und ausführliche Schilderung der wichtigeren fetten Oele in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von **Dr. Georg Bornemann.**

Lehrer der Chemie an den technischen Staatslehranstalten zu Chemnitz.

Mit Atlas von 12 Tafeln, enthaltend 202 Abbildungen.

Fünfte Auflage

von Fontenelles Handbuch der Oelfabrikation in vollständ. Neubearbeitung.

gr. 8. 7 Mark 50 Pfge.

Die flüchtigen Oele

des Pflanzenreiches,

ihr Vorkommen, ihre Gewinnung und Eigenschaften, ihre Untersuchung und Verwendung.

Ein Handbuch für Fabrikanten, Apotheker, Chemiker und Drogisten.

Enthaltend: vollständige Beschreibung der Gewinnung flüchtiger Oele durch Destillation, Pressung und Extraktion, sowie der Methoden zur Parfümgewinnung, und ausführliche Schilderung von 182 flüchtigen Oelen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von **Dr. Georg Bornemann.**

Nebst einem Kapitel: Botanische Betrachtungen über das Vorkommen der ätherischen Oele von

Dr. R. L. Vetters.

Mit einem Atlas von 8 Foliotafeln, enth. 83 Abbildungen.

1891. gr. 8. Geh. 12 Mark.

Vorrätig in allen Buchhandlungen. [22]

Verlag von Arthur Felix in Leipzig.

Atlas der officinellen Pflanzen. [21]

Darstellung und Beschreibung der im Arzneibuche für das Deutsche Reich erwähnten Gewächse.

Zweite verbesserte Auflage

von

Darstellung u. Beschreibung

sämmtlicher in der Pharmacopoea borussica aufgeführten

officinellen Gewächse

von

D:r O. C. Berg und C. F. Schmidt.

Herausgegeben durch

D:r Arthur Meyer, Professor a. d. Kgl. Akademie Münster i./W.

D:r K. Schumann, Kustos am Kgl. bot. Museum in Berlin.

☞ Dieser Atlas, welcher sämmtliche im Arzneibuche für das Deutsche Reich aufgeführten Gewächse enthält, erscheint in 28 Lieferungen, von denen jede aus 2 Bogen Text und 6 colorirten Tafeln besteht. Alle 6 bis 7 Wochen erscheint eine Lieferung zum Preise von 6 Mk. 50 Pf., so dass das ganze Werk in ca. 4 Jahren vollendet sein wird. Nach Vollendung tritt eine Preiserhöhung ein. Es wurden

Archiv der Pharmacie,

Band 1—60, event. noch folgende abzugeben. Gefl. Angebote für zu bewilligenden Preis erbittet

C. Matthes, Apotheker

[19] Jena, Saalbahnstr. 10.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [2]

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker

in Edenkoben.

[3]

Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch**

Rhein- u. Moselweine,

[1] eigenes Wachstum.

Aechtes Vogesen-Kirschwasser-Brombeeren,

billigst in jeder Quantität.

bei **R. Ixenschmidt,** Apoth..

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40
Berlin, C.
Fabrik und Lager

von

Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas,** wie alle Neuheiten. [7]

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 3/4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die

Abgabe starkwirkender Arzneimittel

mit erläuternden Anmerkungen

Preis 30 Pf.

Arzneimittel

welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich **(Pharmacopoea Germanica, editio III.)** nicht enthalten sind.

Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge

aus dem

Arzneibuch für das Deutsche Reich,

von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch

von **Th. Pusch.**

Preis: je 50 Pfg.

(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen

zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe

Preis 15 Pfg.

Tabelle

enthaltend die

grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.

Preis 25 Pfg.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230, Heft 8.

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 27. November 1892.

INHALT.

Seite

C. Engler u. **E. Dieckhoff**, Über die Teeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfection, insbesondere über das Lysol 561

(Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Grossh. badischen techn. Hochschule zu Karlsruhe.)

H. Beckurts u. **C. Hartwich**, Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnis der Kakaobohnen 589

(Mitteilung aus dem chemisch-pharmaceutischen Laboratorium der Herzogl. techn. Hochschule zu Braunschweig.)

Gustav Bider, Über das spektroskopische Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen, und eine Methode, diese Veränderungen für gerichtliche Zwecke objektiv zur Darstellung zu bringen 609

(Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Bern.)

Eingegangene Beiträge.

J. Klein, Über das Santonin, II.

O. Oesterle, Studien über die Guttapercha.

F. Lüdy, Studien über Sumatrabenzoë und ihre Entstehung.

(Geschlossen den 20. November 1892.)

Anzeigen.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [4]

Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco.

Verlag v. **Vandenhoeck & Ruprecht** in Göttingen.

Jahresbericht der Pharmacie

Herausgegeben **vom Deutschen Apotheker-Verein**
unter Redaction von
Professor **Dr. Heinrich Beckurts.**

Zuletzt ist erschienen: **51.** Jahrgang 1891. 1. Hälfte. Preis **18** Mk. für den Jahrgang.

Jede gute Buchhandlung liefert den Jahresbericht auch zur Ansicht. Die 2. Hälfte ist im Druck und wird Ende 1892 erscheinen.

Wir verweisen auf die in sämmtlichen Fachblättern kürzlich erschienenen **glänzenden Besprechungen.** [20]

Göttingen. Vandenhoeck & Ruprecht.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Grossh. Bad. technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Theeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfektion, insbesondere über das Lysol.

Von C. Engler und E. Dieckhoff.

(Eingegangen den 12. X. 1892.)

I. Allgemeiner Teil.

Lösungen von Seifen in Theerölen und von Theerölen in Seifen sind nach den teilweise erst neuerdings bekannt gewordenen Thatsachen schon vom Jahr 1874 ab zu Desinfektions- und verwandten Zwecken fabriziert und in den Handel gebracht worden. J. Schenkel reklamiert die Priorität der Herstellung solcher Präparate für die von der Chemischen Fabrik Eisenbüttel unter der Bezeichnung Sapokarbol bereiteten Präparate, und in der That findet sich in der Pharm. Zentralhalle des Jahres 1884 (S. 290) eine Mitteilung von H. Hager über wasserlösliches Sapokarbol, desgleichen später, 1887 und 1888, in der Chemiker-Zeitung von Schenkel selbst über mit Wasser emulgierende Mischungen von Seife und Theeröl, in welchen Präparaten offenbar schon die ersten Anfänge der späteren Desinfizientien Kreolin, Lysol etc. zu suchen sind. Der Umstand jedoch, dafs in den betreffenden Publikationen Angaben über die eigentliche chemische Natur jener Präparate und vor allem über ihre Herstellung nicht gemacht wurden, war wohl der Hauptgrund, weshalb dieselben in den ersten Jahren nur wenig bekannt und beachtet wurden. Erst als im Jahre 1887 von Hamburg aus das Pearson'sche bezw. das Jeye's Kreolin in den Handel gebracht wurde und als 1888 dazu auch noch das Artmann'sche Kreolin hinzutrat, schenkte man diesen Präparaten gröfsere Aufmerksamkeit.

Schon in damaliger Zeit existierten nach dem oben Gesagten, zwei Sorten solcher Theeröl-Präparate: die mit Wasser emulgierenden, wozu Sapokarbol II. und die Kreoline gehörten, und das in Wasser völlig lösliche Sapokarbol I. Wie bemerkt jedoch wurden zu Anfang weder zutreffende Analysen noch auch die Bereitungsweisen dieser Präparate bekannt gegeben.

Im Vordergrund des Interesses standen mehrere Jahre hindurch ohne Zweifel die Kreoline, deren Zusammensetzung vom Jahre 1887 ab auch allmälig aufgeklärt wurde.

Im Mai 1889 meldete W. Dammann das bekannte Patent (R. P. 52 129) an, in welchem eine ganz bestimmte Methode der Herstellung wasserlöslicher Theeröl-Seifenpräparate beschrieben wurde nnd zur öffentlichen Kenntnis gelangte, und auf Grund dieses Patentes wurde dann bald darauf das Lysol der Firma Schülke & Mayr in Hamburg hergestellt und vertrieben. Um Weniges später publizierte Dr. Nocht[1]) eine Mitteilung über Herstellung wässriger Lösungen von roher Karbolsäure in Seifen. Nachdem man den Wert solcher Lösungen, der in der Hauptsache auf der wasserlöslichen Form der Kresole beruhte, erkannt hatte, entstanden in dem Solveol und Solutol von Fr. v. Heyden's Nachfolger (R. P. 57 842), neuerdings in dem wasserlöslichen Phenolin von Artmann ähnliche Präparate bezw. Nachahmungen. Letztere Firma legte ihrem Präparate sogar die Bezeichnung „Lysol" (in Klammer!) bei. Der Umstand, dafs wir uns im hiesigen Laboratorium schon seit Jahren mit der Frage der Metall- bezw. Seifen-Kohlenstoffwasserstoff-Lösungen beschäftigt hatten[2]), war die Veranlassung, dafs wir auch der in der Dammann'schen Patent-Anmeldung zur allgemeinen Kenntnis gebrachten interessanten Frage der Untersuchung der Steinkohlen-Theeröle, also der Kohlenwasserstoffe und der Phenole, in Seifenlösung und damit ihrer Wasserlöslichmachung näher traten und genauere Untersuchungen darüber anstellten, und schon vor etwa zwei Jahren wurde der erste Teil dieser letzteren veröffentlicht.[3]) Wenn Schenkel dieser und anderen Publikationen gegenüber die Priorität der Herstellung wasserlöslicher Theeröl-Präparate für die chemische Fabrik Eisenbüttel in Anspruch genommen hat, so geschah dies, insoweit es sich um die Thatsache der ersten Herstellung handelt, mit vollem Rechte und in einer besonderen Mitteilung[4]) haben wir diesem Anspruch auch bereits Rechnung getragen. Nicht beipflichten dagegen können wir ihm, wenn er das Lysol, dessen Entstehungsgeschichte uns genau bekannt ist, für eine Nachahmung

[1]) Zeitschrift für Hygiene 1889. VII. S. 521.
[2]) Dingl. Polyt. Journal 1887. 263. S. 193.
[3]) Pharm Central-Halle 1890. No. 31.
[4]) Ibid. 1890. S. 649.

erklärt. Nur Wenige hatten von der Existenz des Eisenbütteler Präparates überhaupt Kenntnis erlangt und auch uns war die kurze Ankündigung Hagers vollständig entgangen[1]).

So standen thatsächlich die Dinge, als der Eine von uns mit der ersten Publikation über das Lysol hervortrat. In dieser Publikation wurde zwischen zwei verschiedenen Theeröl-Seifenpräparaten unterschieden und zwar wurden sie vom Gesichtspunkt ihrer Wasserlöslichkeit als Lösungen von Theerölen in Seifen, wie z. B. das Lysol, und als Lösungen von Seifen in Theerölen, wie z. B. Kreolin, bezeichnet. Die ersteren bleiben beim Verdünnen mit Wasser völlig klar, die letzteren dagegen geben Emulsionen.

Ohne irgend durchschlagende Gründe anzuführen, erklärt Hueppe[2]) diese Unterscheidung blos für eine geistreiche, chemisch unhaltbare Behauptung. Wir glauben demgegenüber jedoch unsere Mutmafsung nicht unterdrücken zu sollen, dafs Herr Hueppe sich diese seine Äufserung nicht genügend überlegt, am allerwenigsten aber es versucht hat, durch einige Experimente den Beweis für die Berechtigung seiner scharfen Kritik zu erbringen. Möglich auch, dafs er die Original-Abhandlung des Einen von uns im Zusammenhang überhaupt nicht gelesen hat, und wir wollen deshalb nochmals kurz darauf zurückkommen. Wie die früheren sowie auch die weiter unten mitzuteilenden Versuche beweisen, kann man 1) Mischungen von Kresol mit Seifen herstellen, die je nach der Menge der Seife beim Verdünnen mit Wasser klar bleiben oder aber Ausscheidungen von Kresol gaben; 2) kann man in gleicher Weise Kohlenwasserstoff-Seifenlösungen bereiten, die je nach dem gegenseitigen Mengenverhältnis von Seife und Kohlenwasserstoff beim Verdünnen mit Wasser klar bleiben oder aber emulgieren; 3) endlich können auch entsprechende Mischungen, welche gleichzeitig Kresol und Kohlenwasserstoffe enthalten, hergestellt werden. Dafs die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Seifen durch die Gegenwart von Kresol etc.

---

[1]) Dafs in der bezügl. Ankündigung Hagers ein Grund gegen Erteilung des R. P. 52129 nicht gefunden werden konnte und thatsächlich auch nicht gefunden wurde, ist selbstverständlich, da in derselben weder über die wahre chemische Natur noch auch über das Verfahren der Herstellung der sogenannten Sapokarbole, welche anfänglich durchaus nicht so einfach erschien, wie sich vielleicht später herausstellte, Mitteilung gemacht wurde.

[2]) Berliner klin. Wochenschrift 1891. S. 1095.

erhöht wird, worauf Hammer[1]) aufmerksam macht, war uns bekannt und geht auch aus den unten mitgeteilten Versuchen hervor. Nimmt man genügend Seife, so entstehen in allen Fällen wasserlösliche Produkte, nimmt man zu wenig Seife, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser auch in allen Fällen der Überschufs des gelösten Körpers, sei es Kresol oder Kohlenwasserstoff oder beides aus. Im Allgemeinen — und darin geben wir Hueppe recht, es war uns dies aber auch so gut wie Anderen schon längst bekannt — sind die Kohlenwasserstoffe schwerer löslich in Seife als die Phenole, scheiden sich also „ceteris paribus" leichter aus.

Wären nun aber die bisherigen Kreoline nur Lysole gewesen, welche mehr Kohlenwasserstoff enthalten, bezw. sie emulgierten nur infolge ihres Kohlenwasserstoff-Gehalts, so dürften die ausgeschiedenen Emulsionskügelchen im Wesentlichen auch nur aus Kohlenwasserstoff bestehen. Es ist aber völlig verabsäumt worden zu untersuchen, ob denn diese Emulsionen der Kreoline wirklich nur ausgeschiedener Kohlenwasserstoff sind, was leicht gewesen wäre; man hätte dann gefunden, dafs die bei der Emulsion ausgeschiedenen unlöslichen Teilchen zum erheblichen Teil auch aus Kresolen gebildet sind. In keiner der gegen unsere Auffassung gerichteten Betrachtungen, auch in der ausführlichen Abhandlung Hammers nicht, ist man auf diesen Gedanken gekommen, während doch gerade dieser Punkt bei Beurteilung der Wirkungsweise der Kreolins in erster Reihe in Betracht kommt[2]). Demgegenüber mufs es auffallen, wenn Hueppe in der gleichen Abhandlung bei Vergleichung der Wirkungsweise des Kreolins gegenüber Lysol und Solveol immer von emulgiertem Zustand der Kreosole bei ersterem spricht im Gegensatz zu den gelösten Kresolen des Lysols und Solveols. Diejenigen Theeröl-Seifenlösungen, welche genügend wasserhaltige Seife enthalten, um auch bei weiterer Verdünnung mit Wasser das gesamte Theeröl, d. h. Kohlenwasserstoff und Kresole — gelöst zu erhalten, haben wir eben Lösungen von Theeröl in Seife genannt; solche Theeröl-Seifenmischungen dagegen, welche bei Zusatz von

[1]) Archiv für Hygiene 1892. XIV, S. 119

[2]) Schon hieraus geht hervor, dafs gewöhnliches Pearson'sches Kreolin nicht ohne Weiteres durch Seifenzusatz in Schülke-Mayr'sches Lysol umgewandelt werden kann, wie dies von einer Seite empfohlen wird, da das entstehende Produkt ganz andere Beschaffenheit besitzt (zu viel Seife, Kohlenwasserstoffe und zu wenig Kresol, als das Lysol zu 50 Prozent Kresolgehalt. Noch weniger ist dies mit Kreolin von Artmann möglich.

Wasser emulgieren, d. h. das Theeröl teilweise ausscheiden, Lösungen von Seife in Theeröl. Alle diese Präparate enthalten eben zu wenig Seife, um die Bestandteile des Theeröls inkl. Kresol völlig gelöst zu erhalten. Damit hängt auch der relativ hohe Wassergehalt des Lysols und der niedrige Wassergehalt des Kreolins (nach Otto u. Beckurts 3, 4 Proz., aus der Analyse von Henle zu schliefsen nur 1 Proz.) zusammen.

Ausdrücklich betonen wir jedoch, dafs damit durchaus nicht bestritten werden soll, dafs die Kohlenwasserstoffe schwerer löslich sind als die Kresole und dafs, gleiche Mengen Seife vorausgesetzt, ein kohlenwasserstoffreiches Theeröl ein emulgierendes, ein kohlenwasserstoffarmes dagegen ein wasserlösliches Produckt liefern kann: wir behaupten nur, es gab und es giebt mit Wasser emulgierende Präparate (Kreoline), deren Emulsionen nicht blos durch Kohlenwasserstoffe, sondern auch durch Kresole gebildet sind, während es umgekehrt Kohlenwasserstoff und kresol-haltige Präparate giebt, die mit Wasser nicht emulgieren.

Wie Otto und Beckurts[1]) richtig festgestellt haben, ist dabei auch die Natur der Seife von wesentlichem Einfluſs, denn von der einen Seife gebraucht man mehr, von der anderen weniger, um den gleichen Effekt zu erzielen und so ergiebt auch, wie aus den unten folgenden Versuchsresultaten erhellt, Harzseife mit Theeröl noch Emulsion, während man mit einer gleichen Menge gewöhnlicher Seife schon völlige Löslichkeit erzielt. Mit diesen Auseinandersetzungen stimmen übrigens auch die von Hammer[2]) gemachten Wahrnehmungen überein, während wir die Angaben Hueppe's über Unlöslichkeit gewisser Kohlenwasserstoffe in entsprechenden Seifenlösungen nicht bestätigen können. Dadurch wird nun aber auch das von Hammer angezweifelte Resultat des von dem Einen von uns mitgeteilten Versuchs der Überführung einer kohlenwasserstoffreichen Steinkohlentheeröls in völlig wasserlöslichen Zustand, teilweise sogar durch Hammer's Wahrnehmungen selbst, als vollkommen richtig bestätigt.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um auch auf die Frage der Alkalinität des Lysols etwas näher als bisher einzugehen. Dabei

---

[1]) Pharmaceut. Centralhalle 1889, S. 227.
[2]) A. a. O. 1892. XIV. S. 190.

müssen wir von vornherein eine unrichtige Angabe Hueppe's korrigieren. Er sagt in seiner schon zitierten Mitteilung (S. 1095): „Ob diese Präparate mit alkalischer Seife hergestellt werden und deshalb diese Reaktion als wesentlich mit zu beachten ist, oder ob sie auch mit neutralen Seifen hergestellt werden, wie neuerdings angegeben wird, vermag ich nicht sicher zu sagen; früher waren die im Handel befindlichen Präparate sicher alkalisch." — Den Beweis für diese Behauptung ist Herr Hueppe schuldig geblieben. Wir wollen ja nicht daran zweifeln, dafs er in der That einmal ein alkalisch reagierendes Lysol in Händen gehabt haben mag. Dafür jedoch, dafs dieses Präparat einer Originalflasche direkt entnommen war, fehlt vorerst jede Garantie. Wir müssen dies auf Grund unserer Versuche, die uns bei vielen Dutzenden von Lysol. pur. ausnahmslos neutrale Reaktion ergaben, vielmehr bezweifeln. Aber selbst, wenn dem so wäre, so könnte es sich nur um eine Ausnahme handeln, da zu den Kriterien für reines Lysol ausdrücklich auch neutrale Reaktion gehört[1]). Hätte Herr Hueppe, was doch bei der Wichtigkeit, die er dieser Frage beilegt, jedenfalls angezeigt gewesen wäre, wiederholte Proben gemacht, so hätte er sich von der Neutralität des Lysols und von der Unrichtigkeit seiner Behauptung überzeugen können. Wir haben jener auffallenden Behauptung gegenüber und um unserer Sache ganz sicher zu sein, nun auch noch eine ganze Reihe von zwei Jahren her aufbewahrter alter Lysolproben einer erneuten Prüfung auf Neutralität unterzogen, jedoch nicht in einem einzigen Falle alkalische Reaktion konstatieren können, wobei wir bemerken, dafs auch das sehr empfindliche Phenolphtaleïn keinerlei Alkalinität anzeigte. Wie uns bekannt ist, wird gerade auf Neutralität der Seife, d. h. also auf Vermeidung eines auch nur kleinen Überschusses an freiem Alkali bei Herstellung des Lysols das gröfste Gewicht gelegt.

Dafs die in dem Lysol enthaltene neutrale Seife beim Verdünnen mit viel Wasser infolge der Bildung basisch fetttsaurer Salze alkalische Reaktion zeigt, beruht auf der allbekannten Thatsache, dafs überhaupt jede noch so neutrale Seife beim Verdünnen mit viel Wasser schwach alkalische Reaktion annimmt. Erstens aber ist diese alkalische Reaktion eine äufserst sahwache und verschwindet selbst gegenüber Phenolphtaleïn schon durch Kohlensäure, und zweitens

[1]) Raupenstrauch, Archiv f. Pharm. 1891. XXIX, Heft 3.

ist sie keineswegs durch freies Alkali, sondern eben nur durch basisch fettsaure Salze der verdünnten Seife veranlafst. Dafs eine lediglich durch solche Salze verursachte schwach alkalische Reaktion bei Verwendung des Lysols zu medizinischen und ganz allgemein sanitären Zwecken keinerlei Bedenken unterliegen kann, ist für den Fachmann, zumal den Mediziner, welchem bekannt ist, dafs die meisten tierischen Flüssigkeiten, wie z. B. Blut, Galle, menschliche Milch, fast immer auch der Speichel im normalen Zustand in gleicher Weise alkalisch reagieren, selbstverständlich.

Gegen die Alkalinität des stark verdünnten Lysols macht Hueppe denn allerdings auch nur geltend, dafs „solche alkalische Lösungen an der Luft sich oxydieren und dadurch eine Einbufse an Desinfektionskraft erleiden.“ Diesem Einwurf gegenüber darf zunächst jedoch darauf hingewiesen werden, dafs solche Desinfizientien in verdünntem Zustande überhaupt nicht länger aufbewahrt zu werden pflegen, dann aber müssen wir vor allem auch noch ganz entschieden bestreiten, dafs die Anwesenheit basisch fettsaurer Salze eine auch nur irgend nennenswerte Oxydation und Veränderung des gelösten Kresols herbeiführt. In der That findet sich denn auch weder in den Mitteilungen Hueppe's, noch auch in denen Hammers, welcher Gleiches behauptet hat, ein Beweis für die Richtigkeit jener Behauptung und wir haben es deshalb für angezeigt gehalten, zur Entscheidung dieser Frage einige Versuche durchzuführen. 100 ccm Lysol wurden mit destilliertem Wasser auf zwei Liter verdünnt, in ein weites Becherglas geschüttet und darin unter häufigem Umrühren 14 Tage lang offen an freier Luft stehen gelassen. Zur Bestimmung des Kresolgehaltes in dieser Lösung wurde dieselbe destilliert, das Destillat zweimal mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug abgedunstet. Der dabei erhaltene gelbgefärbte aber völlig klare ölige Rückstand betrug 51 ccm und ergab bei Destillation von 25,5 ccm mit eingesenktem Thermometer 24,8 ccm eines Destillates, welches dieselben Siedepunktszahlen aufwies, wie bei den gewöhnlichen Lysolproben, insbesondere destillierte auch hierbei die Hauptmenge zwischen 190 und 210°.

Zur Kontrolle wurden darauf 50 ccm desselben Lysols auf 1 Liter verdünnt und sofort destilliert. Das Destillat, ganz in gleicher Weise wie oben mit Äther ausgeschüttelt u. s. w., ergab einen Kresol-Rückstand von 25,5 ccm (also auf 100 : 51 ccm) und

bei Wiederdestillation desselben destillierten 24,8 ccm unter ganz denselben Siedeverhältnissen über.

Diese Übereinstimmung der beiderseitigen Resultate beweist, dafs eine irgend nachweisbare Oxydation des Kresols in verdünnten Lysollösungen an der Luft infolge der durch die basisch fettsauren Seifensalze bedingten alkalischen Reaktion nicht stattfindet und dafs somit der Einwurf Hueppe's völlig unbegründet ist.

Wir würden auf die Frage absoluter Neutralität des Lysols kein besonderes Gewicht gelegt haben – sowie wir es auch als unwesentlich betrachten, dafs ein von uns bezogenes Originalpräparat von Solveol schwach sauer reagiert — und hätten es infolge dessen auch nicht für nötig erachtet, jene Frage so eingehend zu behandeln, wenn nicht von verschiedenen Seiten gegen das Lysol. pur. der ganz unbegründete Vorwurf alkalischer Reaktion besonders betont und nachgebetet worden wäre. Hierher ist auch die völlig aus der Luft gegriffene Behauptung Hammer's[1]) zu rechnen, dafs man bei der Herstellung des Lysols „absichtlich" sehr stark alkalische Seifen verwende, dafs durch das „überschüssige Alkali" der Seife ein Teil der Phenole (Kresole) in Alkalisalze überführt und dadurch die Löslichkeit der Kresole in der Seifenlösung selbst erhöht werde. Wir können nicht umhin, diese Behauptung als eine in hohem Grade unüberlegte zu bezeichnen, zumal von einem Fachmanne, welcher vollkommen in der Lage gewesen wäre, sich vom Gegenteil zu überzeugen und der auf Grund der bisherigen Publikationen hätte wissen müssen, dafs bei der Herstellung des Präparates — sei es gegen begründete oder nicht begründete Einwände — gerade auf die völlige Neutralität der Seife der gröfste Wert gelegt wird. Hätte zudem Herr Hammer die erste Mitteilung[2]) des Einen von uns über Lysol gelesen, so würde er sich überzeugt haben, dafs dort geradezu der Beweis geführt ist, dafs solche Kresolalkalisalze sich bei Bereitung des Lysols nicht bilden, sodafs also auch die fertigen Präparate solche Verbindungen nicht enthalten können.[3]) Zum Überflufs beweisen unsere, weiter unten teilweise mitgeteilten Versuche, auch noch auf's schlagendste, dass eine solche

[1]) Archiv f. Hygiene 1891. XII. 361.

[2]) Pharm. Centr.-Halle 1890. No. 31.

[3]) Die Angabe Dr. Buttersacks (Arbeiten a. d. Kais. Ges.-Amt 1892 Bd. VIII. 2. p. 367), dafs es bis zur Löslichmachung der Kresole nach dem v. Heyden'schen Patent ohne Zuhilfenahme von Mineralsäuren oder durch Verseifung nicht gelungen sei, die Kresole in Lösung zu bringen, darf wohl auf einen lapsus linguae zurückgeführt werden, da beim Lysol die Kresole nicht verseift, d. h. in Seife übergeführt, sondern nur mittelst Seife gelöst werden.

Mitwirkung der Kresol-Alkalien für Lösung der Phenole ganz unnötig wäre, da die Kresole in den Seifen (fettsauren und ölsauren Alkalien) ungleich leichter löslich sind als in Kresol-Alkalien und auch in kresotinsauren Salzen, sonach auch viel konzentriertere Kresol-Lösungen in Seifen sich herstellen lassen, die beim Verdünnen mit Wasser klar bleiben, als in Kresolaten und Kresotinaten.

Ebenso wenig begründet ist die Angabe Hammer's, dafs das Lysol „ein Gemisch aus Seife, Kohlenwasserstoffen, Kresolen, Xylenolen etc." sei. Hätte sich Herr Hammer die Mühe genommen, ein Lysolum purum des Handels zu untersuchen, so würde er gefunden haben, dafs es gerade so eine Lösung von „Kresol" von ganz bestimmtem Prozentgehalt und von Seife in Wasser ist, wie das Solveol eine solche Lösung von kresotinsaurem Alkali und Kresol in Wasser. Damit ist zugleich auch die Hinfälligkeit des gegen das Lysol gerichteten Vorwurfs unkonstanter Zusammensetzung erwiesen. — Dafs für das den roheren Zwecken der Desinfektion dienende Lysolum crudum keine völlig reinen Präparate verwendet werden, ist selbstverständlich und kann nicht als Argument gegen das zu medizinischen Zwecken dienende Lysol. pur. ins Feld geführt werden. Aber auch Lysol. crud. enthält 50 Proz. Kresole. Für überflüssig halten wir es, die Behauptung, dafs der Seifengehalt des Lysols für Desinfektionszwecke statt eines Vorteils ein Nachteil sei, zu widerlegen. Hier hilft jedem objektiv Überlegenden der gesunde Menschenverstand, denn wer sich die praktische Verwendung der Desinfektion vergegenwärtigt, der mufs zugeben, dafs mit nur sehr wenig Ausnahmen, wie z. B. das Schlüpfrigwerden von Instrumenten, gerade die gleichzeitige reinigende, Fett und Schmutz lösende Wirkung des Lysols ein entschiedener Vorteil ist. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird auch durch die Versuche Dr. Buttersacks[1]) bestätigt; er sagt in dieser Beziehung wörtlich: „dafs bei dem Lysol dieses (günstige) Resultat z. Th. dadurch erreicht wird, dafs das Lysol dasSputum verseift und auf diese Weise seinen Kresolen Zugang zu den einzelnen Bacillen gestattet, ist schon oft erörtert worden. Während der Auswurf im Lysolgefäfs anfangs oben schwamm und allmälig, bis auf einzelne Bröckel, immer dünnflüssiger wurde, blieb derselbe Auswurf in den 10proz. Solveolen als ziemlich unveränderte, kompakte Masse am Boden liegen und nahm nur eine etwas weniger zähe Beschaffenheit an".

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundh.-Amt. Bd. VIII. 2 (1892)p. 370.

Nicht ganz verständlich sind uns endlich die neuesten vergleichenden Versuche, welche Hammer[1]) über die desinfizierende Wirkung verschiedener Kresol-Präparate angestellt hat. Diese Versuche sind ausgeführt mit 0,3, mit 0,5 und 5 proz. Lösungen von Solveol, Kreolin, Lysol etc. und sind nach den tabellarisch zusammengestellten Resultaten anscheinend sehr zu Gunsten des Solveols ausgefallen. Herr Hammer fährt nach Feststellung dieser Wahrnehmung dann fort (a. a. O. S. 130): „Dieser Unterschied findet aber ganz leicht seine Erklärung darin, dafs die Zusammensetzung dieser Mittel eine verschiedene und speziell der Kresolgehalt derselben ein verschiedener ist. Die angewandten Solveol- und Solutollösungen enthielten wirklich so viel Kresol gelöst, als der Prozentgehalt der Lösung, also 0,3, oder 0,5, oder 5 Proz. ausdrückt, während die gleichprozentigen Lösungen des Lysols und Kreolins in Bezug auf ihren Kresolgehalt minderwertiger sind. So enthält das Lysol nach der chemischen Analyse, die an anderer Stelle angeführt wurde, rund 50 Proz. wirkliches Kresol[2]) daher sind die verwendeten Lösungen in Bezug auf ihren Kresolgehalt nur halbwertig, das Kreolin enthält gar nur 10 Proz. Kresole und daher die verwendeten Lösungen nur den 10. Teil der bezeichneten prozentuarischen Menge wirkliches Kresol. Dafs die Resultate sofort andere und denen mit Solveol und Solutol gewonnenen viel ähnlicher werden, wenn man diesen Umstand in Rechnung zieht, zeigen nachstehende Versuche:“

Bouillonkulturen.

	Grüner Eiter.					Staphylococcus pyog. aur.				
	5′	10′	15′	30′	60	5′	10′	15′	30′	60′
Lysol 0,6 Proz. Lösung = 0,3 Proz. Kresol	††	0	0	0	0	††	††	††	0	0
Lysol 1 Proz. Lösung = 0,5 Proz. Kresol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kreolin Pearson, 5 Proz. Lösung = 0,5 Proz. Kresol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solveol[3]) = 0,3 Proz. Kresol . .	†††	0	0	0	0	††	††	††	0	0
Solveol = 0,5 Proz. Kresol . . .	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[1]) Archiv f. Hygiene 1892. XIV. S. 127.

[2]) NB Das Solveol enthält im Vergleich damit nach der Ankündigung der Fabrik Fr. v. Heyden's Nachf. nur 24 Proz. wirkliches Kresol.

[3]) Weshalb ist wohl bei Solveol niemals der wirkliche Prozentgehalt an Solveolpräparaten, sondern stets nur der Kresolgehalt aufgeführt?

Es erschien uns anfangs unglaublich, dafs die zahlreichen vergleichenden Versuche, die Hammer auf Tabelle I bis VI seiner Abhandlung mitteilt, nicht unter wirklich gleichen Bedingungen angestellt sein könnten. Nachdem aber aufser uns noch einige Andere den betreffenden Teil der Abhandlung unbefangen und aufmerksam durchgelesen und beurteilt hatten, liefs sich nicht mehr bezweifeln, dafs die „vergleichenden" Versuche unter gänzlich ungleichen und unzulässigen Bedingungen durchgeführt sind, dafs Hammer beispielsweise verglichen hat 0,3 Proz. Solveol, wobei die 0,3 Proz sich nicht auf das Solveol, sondern auf den Gehalt desselben an Kresol beziehen, mit 0,3 Proz. Lysol, wobei jedoch die 0,3 Proz. das Gesamtgewicht des Lysols (beziehungsweise 0,15 Proz, Kresol) bedeuten. Unter der Voraussetzung, dafs jenes Solveol ca. 24 Proz. Kresol enthält, wie das jetzt im Handel befindliche Präparat, hat Herr Hammer also nicht eine 0,3prozentige Solveollösung mit einer 0,3prozentigen Lysollösung, sondern eine 1,25 prozentige Solveollösung mit einer 0,3 prozentigen Lysollösung verglichen, beziehentlich bei den Versuchen mit 0,5 Proz. eine 2,08 prozentige Solveollösung mit einer 0,5prozentigen Lysollösung etc. Bezogen auf den Kresolgehalt (24 Proz. beim Solveol und 50 Proz. beim Lysol) sind verglichen eine 0,3prozentige Solveollösung mit einer 0,15 prozentigen Lysollösung und in gleicher Weise eine 0,5 prozentige Solveollösungn mit einer 0,25 prozentigen Lysollösung etc.

Derartige „vergleichende Versuche" verdienen keine Beachtung und es ist schade um Zeit und Mühe, die darauf verwendet worden sind. Ihre Veröffentlichung in der angegebenen Form ist aber auch bedauerlich, weil für Jeden, der nicht mit besonderer Vorsicht jene Tabellen I. bis VI durchliest, die Täuschung entstehen mufs, als ob z. B. eine 0,3 prozentige Solveol-Lösung ungleich wirksamer sei als eine 0,3 prozentige Lysolösung u. s. f. — Davon, dafs Herr Hammer eine solche Täuschung beabsichtigt hat, kann selbstverständlich keine Rede sein; ein Vorwurf dieser Art wiederlegt sich nicht blos durch den Namen des Verfassers und das Institut, von welchem die Veröffentlichung ausgegangen ist, sondern auch durch die Bemerkungen des Verfassers selbst, bei deren aufmerksamer Berücksichtigung man auf den richtigen Weg geführt wird.

Aber wir glauben uns denn doch dazu berechtigt, gegen derartige vergleichende Versuche, die weder wissenschaftlichen noch praktischen Wert beanspruchen können, Verwahrung einzulegen und, da sie nur allzuleicht falsche Vorstellungen erwecken, vor Veröffentlichungen in solcher Form zu warnen. Gleiches gilt natürlich auch hinsichtlich der Versuche über die toxischen Wirkungen der Kresolpräparate, bei deren Besprechung der fragliche Punkt allerdings etwas klarer gestellt worden ist. Soviel geht jedoch auch aus den Versuchen Hammers, insoweit sie überhaupt Vergleichswert besitzen, hervor, dafs, und damit stimmen auch die Resultate Dr. Buttersacks überein[1]) die desinfizierende Wirkung, reduziert auf den Kresolgehalt, für Lysol dieselbe ist wie diejenige für Solveol, wobei aber noch in Rücksicht gezogen werden mufs, dafs der Preis des Kresols in Gestalt des Solveols sich nicht unerheblich höher stellt; denn er berechnet sich im Solveol (eine Originalflasche von 250 g Solveol à 24 Proz. Kresol zu 0,7 Mark) auf rund 12 Mark das Kilogramm Kresol, für das Lysol (eine Originalflasche von 250 Gramm Lysol à 50 Proz. Kresol zu 1 Mark) auf nur 8 Mark das Kilogramm Kresol, so dafs das Kresol in Gestalt von Solveol ungefähr 50 Proz. teurer zu stehen kommt als in Form des Lysols. Dies kann auch nicht auffallen, da der Ballast an Lösung des teureren kresotinsauren Alkalis bei Solveol 76 Proz., beim Lysol aber an Seifenlösung nur 50 Proz. beträgt. Es scheint aber vorerst nicht zu gelingen, kresolreichere Solveole herzustellen, indem zwar das käufliche Solveol sich wohl mit noch mehr Kresol vermischen läfst, diese Mischungen jedoch beim Verdünnen mit Wasser Trübungen geben und den Überschufs des Kresols wieder ausscheiden. Dafs die v. Heyden'schen Solveole in der That schon als bis zum äufsersten mit Kresol gesättigte Lösungen zu betrachten sind, geht auch aus den Mitteilungen Dr. Buttersacks (siehe a. a. O. p. 368) hervor, wonach von 11 Proben beim starken Verdünnen mit Wasser (auf 1 Proz.) mit Ausnahme von zweien sämtliche durch Ausscheiden von Emulsionströpfchen trübe wurden.

Abgesehen von den Angriffen, welche das Lysol aus dem Hueppe'schen Laboratorium durch Hueppe selbst und durch Hammer erfahren hat, mehren sich in letzter Zeit die Urteile, die

[1]) „Arbeiten aus dem Kaiserl. Ges.-Amt“ 1892. VIII. II 13. 370.

zu Gunsten der Verwendung desselben für die verschiedenartigsten Desinfektions- und antiseptischen Zwecke sprechen. Wir glauben in dieser Beziehung u. A. nur auf die Abhandlungen und Mitteilungen von Schottelius[1]), V. Gerlach[2]), Haenel[3]), O. Vulpius[4]) Remouchamps und Sugg[5]), B. Hirschel[6]), Braun[7]), Michelsen[8]), Ad. Pée[9]), Spengler[10]), Foth[11]), A. Straube[12]), M. Reuter[13]), Raupenstrauch[14]), Fritz Lüscher[15]) u. A. hinweisen zu sollen, um einige Anhaltspunkte für die Beurteilung der Brauchbarkeit des Lysols für verschiedene Zwecke zu geben.

Abgesehen von der praktischen Verwertbarkeit bieten die Präparate, wie das Kreolin, das Lysol, das Solveol, Solutol und andere ein entschieden wissenschaftliches Interesse dar, indem sie einen Blick in die Verhältnisse der Löslichkeit von Stoffen und Lösungen ineinander gestatten, über die bisher nur sehr wenig bekannt gewesen ist und deren eingehendes Studium sich gewifs der Mühe lohnen wird. Über die Löslichkeit von Metallen, bezw. Metalloxyden,

---

[1]) Schottelius, „Vergl. Unters. über d. desinfiz. Wirkung einiger Theerprodukte“ Münch. Medizin. Wochenschr. 1890. Nr. 20.

[2]) Gerlach, „Über Lysol“, Zeitschrift f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 1902. XI. 167.

[3]) Haenel, „Lysol in der Chirurgie“, Deutsch-Med. Wochenschr. 1891. Nr. 22 u. 23.

[4]) O. Vulpius, „Ueber Lysol etc. in der Chirurgie“, Beitr. z. klin. Chirurg. 1891. VIII, 212.

[5]) Remouchamps und Sugg, „l'Acide Phénique. la Cresoline et le Lysol“, Trav. d. Lab. d'Hyg. et de Bacteriol. de l'Univ. Gand. 1890.

[6]) B. Hirschel, „Desinfektionsmittel“, Inaugural - Dissertation. Freiburg i. B. 1890.

[7]) Braun, „Lysol als Desinfektionsmittel in der Hebammenpraxis“, Archiv für öffentliche Ges. Pflege in Elsafs-Lothringen. XV. Heft II. (1891)

[8]) Michelsen. „Anwend. d. Lysol in der Praxis d. Gynäkologie etc.“, Zentralbl. f. Gynäkol, 1891, Nr. 1.

[9]) Ad. Pée. „Lysol in der Gynäkol. und Heb. Hilfe“, Deutsch. Med. Wochenschr. 1890, Nr. 44.

[10]) Spengler, „Unters. über Desinfekt. tuberk. Sputums“, Münch. Med. Wochenschr. 1891, Nr. 45.

[11]) Foth, „Ueber Lysol“, Zeitschrift f. Veterin.Kunde. 1891, Nr. 9.

[12]) A. Straube, „Lysol in der tierärztlichen Praxis“, ibidem. 1891. Nr. 4.

[13]) M. Reuter, „Desinfekt. von Schlachthäusern und Viehhöfen durch Lysol“. Arch. f. anim. Nahrungsmittelkunde. VII, 1891/92.

[14]) G. A. Raupenstrauch, „Das Lysol etc.“, Arch. für. Pharm. 1891. XXIX. Heft 3.

[15]) Fritz Lüscher, „Bakteriolog. und klin. Vers. über Sozol u. Lysol“, 1892. Bern bei S. Collin.

worüber unseres Wissens Schiel[1]) und Macadam[2]) zuerst berichtet haben und welche der Eine von uns, auf Grund von Versuchen, die in Gemeinschaft mit Herrn Kneis angestellt worden sind, auf die Bildung von Seifen und deren Lösung durch Kohlenwasserstoffe zurückführen konnte, haben Präparate wie das „feste Erdöl" und die Kreoline neues Licht verbreitet, es hat sich dadurch gezeigt, dafs man Salze der Fettsäuren, besonders auch Salze der Schwermetalle, sowie andere ähnliche Salze in erheblicher Menge in den Kohlenwasserstoffen des Erdöls, in Theeröl und dessen Bestandteilen auflösen kann. Über die Lösungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe des Theeröls und dessen Bestandteilen in fettsauren Salzen und deren Derivaten, bezw. in wässrigen Seifenlösungen, haben alsdann die Mitteilungen Dammann's das erste Licht verbreitet und es hat sich dabei vor Allem herausgestellt, dafs die Kohlenwasserstoffe, sowie gewisse andere Bestandteile des Theeröls, ganz besonders die Phenole, sich in bisher ungeahnten Mengen in wässrigen Seifenlösungen zur klaren Lösung bringen lassen. Des Weiteren ist dann durch das v. Heyden'sche Patent die Löslichkeit der höheren Phenole in wässrigen Lösungen von Salzen gewisser Karbonsäuren und Oxykarbonsäuren und deren Derivaten, sowie in Phenolaten klargestellt worden, wobei durch Hüppe ganz besonders auf die interessante Thatsache hingewiesen wurde, wie gewisse Körper, die an sich in Wasser schwerlöslich oder fast unlöslich sind in erheblichen Mengen in Wasser löslich gemacht werden können wenn man zwei derselben gemeinsam mit Wasser zusammenbringt, sodafs also die beiden schwer löslichen Verbindungen sich gegenseitig löslich machen, ohne dafs dabei eine chemische Verbindung vor sich zu gehen scheint.

Indessen diese Versuche, welche vor allem den praktischen Zweck der Erzeugung von Desinfektionsmitteln vor Augen hatten, haben die bezügliche Frage der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen, von Phenolen etc. in wässrigen Salzlösungen noch entfernt nicht erschöpft, vielmehr nur Andeutungen in dieser Richtung gegeben, so dafs es wünschenswert erschien, auf diesem Gebiete noch weitere Versuche anzustellen.

---

[1]) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. XII, 507

[2]) Zeitschr. f. Chem. Grofsindustrie III, 28.

Vor allem erschien es uns angezeigt, die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe sowie der Phenole in den Alkalisalzen organischer Säuren einer etwas exakteren Prüfung zu unterwerfen und festzustellen, welche Salze insbesondere die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe bezw. der Phenole vermitteln. Es wurden jedoch auch noch andere Verbindungen in den Bereich unserer Untersuchung gezogen und namentlich festgestellt, in wieweit die Anwesenheit der Phenole, die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Salzlösungen beeinflusst. Die dabei erhaltenen Resultate sind in den folgenden beiden Teilen dieser Arbeit beschrieben.

II. Teil.

Über die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in wässrigen Lösungen fettsaurer Salze.

(Die in diesem Teile mitgeteilten Versuche sind von Herrn Theodor Schmidt ausgeführt).

Da die bisherigen Versuche über die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Seifen nur mit den gewöhnlichen Gemischen höherer Fettsäuren angestellt sind, es aber von Interesse schien, die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in wässrigen Lösungen von Salzen der einzelnen reinen Säuren der Fettreihe kennen zu lernen, haben wir eingehende Versuche nach dieser Richtung ausgeführt. Es kamen dabei einerseits die Kalium- und Natrium-Salze, auch ein Bleisalz der Fettsäuren von Essigsäure bis Kapronsäure, aufserdem auch noch der Stearinsäure zur Verwendung, andererseits die Fraktionen von 50 zu 50° C zunächst eines Elsässer rohen Erdöls, von dem wir sicher sind, dafs es mit keinen anderen Kohlenwasserstoffen versetzt war, dann auch noch anderer Erdöle.

Zur Bestimmung der Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in den Salzlösungen wurden letztere entweder in Messröhren, oder in Messkolben mit langem engem in $^1/_{10}$ ccm eingeteiltem Hals, gebracht und mit dem aufgeschüttetem Öle wiederholt kräftig umgeschüttelt.

Aus der folgenden Tabelle sind die Mengen der gelösten Öle in den betreffenden Salzlösungen ohne weiteres ersichtlich, wobei noch

zu bemerken ist, dafs die Decimalstellen daher rühren, dafs in vielen Fällen die Versuche mit mehr oder weniger als 100 ccm durchgeführt und das Resultat nur auf 100 ccmr eduziert wurde.

Mit Natrium-Stearat konnten Parallel-Versuche nicht ausgeführt werden, weil 50proz. Lösungen von stearinsaurem Natron in Wasserselbst in der Wärme noch so dickflüssig und schäumend sind, dafs eine Scheidung von Öl und wässeriger Lösung nicht zu erreichen ist. Dagegen wurde mit 6proz. Lösung experimentiert, welche zwar bei gewöhnlicher Temperatur auch noch fest wird, doch schon aufdem Wasserbade leicht dünnflüssig erhalten werden kann. 100 ccm einer solchen Lösung mit 100 ccm Petroleum Fraktion 250 bis 300° C. im zugeschmolzenen Rohre 24 Stund. bei 100° C. erwärmt, hatten (bei zwei Versuchen) 4,4—5 ccm des Öles gelöst. Obwohl nicht direkt vergleichbar, ersieht man hieraus dennoch, dafs die Stearatlösungen relativ erheblich mehr Erdölkohlenwasserstoffe lösen, als die Salze der niederen Glieder der Fettreihe.

100 ccm einer wässrigen Lösung untenbezeichneter Salze lösten bei gewöhnlicher Temperatur ccm Erdölkohlenwasserstoffe:

Fraktion des Erdöls.	Essigs. Na. 50 %	Essigs. Na. kalt ges. *)	Essigs. K 50 %	Essigs. K kalt gesättigt.	Propions. Na. 50 %	Normal-Butters. Na. 50 %	Iso-butters Na. 50 %	Baldrian-saur. Na. 50 %	Iso-Kaprons. Na. 50 %	Iso-Kaprons. Na. 33 %	Essigs. Blei. Kalt gesättigt.
50—100° C.	0,005	0,08	0,0	0,02	0,1	1,6	0,9	3,6	7,2	0,4	0,0166 . . .
100—150° C.	0,009	0,066	0,0	0,01	—	—	—	—	5,4	—	0,0266 . . .
150—200° C.	0,01	0,023	0,0	0,0	—	—	—	—	4,0	—	0,0
200—250° C.	0,013	0,0	0,005	0,0	—	—	—	—	2,4	—	0,0
250—300° C.	0,01	0,0	0,0	0,0	—	—	—	—	1,2	—	0,0

*) Bei Sommertemperatur.

Eine Lösung von Ameisensaurem Natron ergab keine merkbare Lösung von Kohlenwasserstoffen.

Obgleich die mitgeteilten Versuche wegen der, wenn auch in geringem Maße eintretenden Lösung von fettsauren Salzen in den restierenden Kohlenwasserstoffen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können, ergeben sie im Ganzen dennoch mit Sicherheit, daß die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in den wässrigen Lösungen fettsaurer Salze der niederen Glieder sehr gering ist, daß sie aber mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Säuren erheblich zunimmt.

Einfluss eines Überschusses von Alkali und Säure auf die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe.

Nachdem durch Zufall gefunden worden war, daß ein Überschuß von Alkali die Löslichkeit der Petroleumkohlenwasserstoffe in fettsauren Alkalilösungen beeinträchtige, derart, daß man aus einer gesättigten Lösung z. B. von Kohlenwasserstoffen in neutralem baldriansaurem Salz durch Zusatz einer kalt gesättigten Natriumkarbonatlösung einen Teil der Kohlenwasserstoffe wieder ausscheiden kann, kamen auch zwei Versuchsreihen zur Durchführung, bei denen die Löslichkeit unter dem Einflusse eines allmäligen Mehrzusatzes von Säure festgestellt wurde.

Es ergab sich dabei, daß 100 ccm einer 50prozentigen Lösung von neutralem Baldriansaurem Natron nach Zusatz eines Überschusses von: Erdölfraktion 50—100° C.

3	Proz.	freier	Baldriansäure	lösten	5,5	ccm.
7	„	„	„	„	8,5	„
14,25	„	„	„	„	15,0	„
22	„	„	„	„	25,0	„
41,1	„ [1]	„	„	„	69,0	„
50,75	„	„	„	„	100,0	„

[1] 41,1 und 41,85 Proz. sind gerade diejenigen MengenSäure, welche zur Bildung eines doppelt sauren Salzes von baldrian- bezw. buttersaurem Natron nötig wären. Ein übersaures baldriansaures Natron ($NaC_5H_9O_2 + C_5H_{10}O_2$) konnte dabei als relativ schwerlösliches Salz ausgeschieden und sogar aus Petroleum umkrystallisiert werden. Schon beim Vermischen einer kaltgesättigten wäfsrigen Lösung von Natriumkarbonat mit der doppelten Menge Baldriansäure, welche zur Bildung des neutralen Salzes nötig wäre, erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse des übersauren Salzes.

Analoge Versuche mit 50prozentiger Lösung von Buttersaurem Natron ergaben, dafs nach Zusatz eines Überschusses von

		Erdölfraktion 50—100° C.
5,5	Proz. freier Buttersäure 100 ccm lösten	3 ccm.
7	„ „ „ „ „ „	3,5 „
8,75	„ „ „ „ „ „	4 „
41,85	„ [1]) „ „ „ „ „	24 „
45,75	„ „ „ „ „ „	27,5 „

Hieraus geht mit Evidenz der grofse Einfluſs des Überschusses der Säure auf die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Seifen hervor.

Entsprechende Versuche mit Benzoësaurem Natron ergaben,[2]) dafs sich Petroleumkohlenwasserstoffe zwar nicht, aber auch Benzol, Toluol und Xylol in kaum bestimmbaren Mengen in dem Salze auflösten. Auch als in der Wärme (80° C.) gearbeitet wurde mit einem Salze, welches 1 Molekül Benzoësäure im Überschuſs enthielt, löste sich soviel wie nichts von Petroleumkohlenwasserstoffen auf und auch von Toluol auf 100 ccm der Lösung nur 2,0 ccm, von Xylol 1,6 ccm. Bei den Versuchen mit Benzol wurde die Ölschicht sogar noch etwas verstärkt, was nach unseren Untersuchungen durch gelöste Benzoësäure bedingt war, woraus übrigens zu schliefsen ist, dafs auch bei den Versuchen mit Toluol und Xylol Ähnliches eintrat, so dafs die Löslichkeit, die aus der Verminderung der Ölschicht bemessen wurde, also thatsächlich etwas gröfser war, als oben angegeben.

Einfluss der Phenole auf die Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe in neutralen Seifen.

Um das Verhältnis der Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Seifen bei Anwesenheit von Phenolen festzustellen, wurde auch in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Als Löseflüssigkeit diente einerseits neutrale Leinöl-Kaliseife[3]) mit 50 Proz. reiner Karbolsäure, andererseits Lysolum purum, welches als eine reine, völlig neutrale Leinöl-Kaliseifenlösung mit 50 Proz. Kresolgehalt anzusehen ist. Der Abkürzung halber mag die erstere ferner-

[1]) Siehe Anmerkung 1 auf S. 577.

[2]) Ein übersaures Salz bildet sich hierbei nicht.

[3]) Sie wurde durch Kochen von 500 g kryst. reinem Phenol (Karbolsäure) mit 300 g Leinöl und 200 g Kalilauge, worin 54 g K O H, am Rückflufskühler hergestellt.

hin „Phenolseife", die letztere „Kresolseife" genannt werden. Als Kohlenwasserstoffe wurden Fraktionen, teils eines „amerikanischen Petroleums", teils eines Rohöls aus „Montechino" (Italien) benutzt. Dabei liefsen sich jedoch irgend welche Regelmäfsigkeiten hinsichtlich der in 100 ccm Seifenlösung lösbaren Mengen von Kohlenwasserstoffen bis jetzt nicht feststellen. Die Fraktionen des Montechino-Erdöles z. B. liefsen sich, bis zu eintretender Trübung, in ungemein grofsen Mengen in Phenolseife auflösen, während einzelne Fraktionen des amerikanischen Erdöles eine viel geringere Löslichkeit zeigten. Indessen liegt bei diesen Versuchen das Eintreten der Trübung nach Zusatz gewisser Mengen der Erdölfraktionen nicht etwa darin, dafs die Phenolseifen mit den Kohlenwasserstoffen völlig gesättigt wären, es hat vielmehr den Anschein, dafs man Lysol und ähnliche Flüssigkeiten mit beliebig viel Erdöl-Kohlenwasserstoffen vermischen kann und dafs die beim Versetzen der Phenolseifen mit Kohlenwasserstoffen schliefslich eintretende Trübung nur darauf zurückzuführen ist, dafs bei einem allzugrofsen Überschufs der Erdöl-Kohlenwasserstoffe ein Teil des Wassers der Seife, wohl mit etwas Seife, sich ausscheidet und so eine Trübung bedingt. Die gegenseitigen Mengenverhältnisse jedoch, bei denen die Trübung beginnt, sind je nach Herkunft der Erdöl-Fraktion so sehr verschieden (in einigen Fällen schon bei weniger als 100, in anderen erst bei über 6000 ccm der Kohlenwasserstoff-Fraktion auf 100 ccm Phenolseife), dass, wie schon bemerkt, eine Regelmäfsigkeit nicht aufgefunden werden konnte. Es mufs also vorerst angenommen werden, dafs Phenolseifen mit noch geringerem Wassergehalt als das Lysol mit Kohlenwasserstoffen sich in beliebigen Mengen zu klaren Lösungen vermischen lassen.

Da es für die Frage der praktischen Verwertbarkeit der Kohlenwasserstoff-Seifenlösungen von Bedeutung ist, zu wissen, in wieweit sie sich mit Wasser verdünnen lassen, ohne dafs Kohlenwasserstoffausscheidung eintritt, wurde für eine Reihe solcher Lösungen, unter allmähligem Zusatz von Wasser der Punkt festgestellt, bei welchem die Bildung einer Trübung auftritt. Dieser Punkt ist als Maximum der Verdünnbarkeit mit Wasser anzusehen, wobei noch bemerkt sein mag, dafs man die Seifenmischungen mit 50 Proz. Phenol- oder Kresol-Gehalt mit Wasser beliebig verdünnen kann, ohne dafs irgend eine Ausscheidung erfolgt.

Dafs übrigens in dieser Beziehung nicht alle Lösungen der Phenole in Salzen organischer Säuren die gleiche Wasserlöslichkeit zeigen, beweisen die Angaben Dr. Buttersack's (siehe a. a. O.) über das Verhalten der von Heyden'schen Solveole, welche bei starker Verdünnung Emulsionen bezw. Öltröpfchen ausscheiden, die der Natur der Präparate nach nur aus Kresolen bestehen können, sowie auch eine Reihe der im dritten Teil dieser Abhandlung mitgeteilten Resultate.

100 ccm Phenolseife (50 Proz. Phenol enthaltend) mit 20, 40, 60 etc. ccm der einzelnen Fraktionen des Erdöls von Montechino versetzt, liefsen sich bis zur eintretenden Trübung mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Wassermengen verdünnen:

Menge der in 100 ccm Phenolseife gelösten Erdölfraktion in ccm.	Fraktion bis 50° C.	50—100°	100—150°	150—200°	200—250°
	Wasserververd. in ccm b. z. eintretenden Trübung.				
20	6000	2600	—	1100	700
40	2260	2000	900	520	270
60	500	300	400	240	40
80	280	260	300	140	6
100	0	220	160	60	4
200	—	4	20	12	0
300	—	0	12	12	—
400	—	—	12	12	—
1000	—	—	12	8	—

Ein entsprechender Versuch mit 50prozentiger Phenolseife und Einzelfraktionen amerikanischen Petroleums ergaben die folgenden Resultate:

Menge der in 100 ccm Phenolseife gelösten Erdölfraktion in ccm.	Fraktion 30—50° C.	50—100° C.	100—150° C.	150—200° C.	200—250° C.
	Wasserverd. in ccm. b. z. eintretenden Trübung.				
20	—	3000	4800	1040	600
40	2700	1800	320	320	0
60	500	270	130	14	—
80	0	—	0	0	—

Zu der letzteren Tabelle mufs bemerkt werden, dafs bei der Fraktion unter 50° C und der von 150—200° C schon bei Zusatz des ersten Tropfens Wasser schwache Trübungen auftraten, wenn 100 ccm

der Phenolseife mit 72 ccm derselben vermischt waren, während bei Fraktion 200—250° C schon bei Zusatz von 38 ccm, bei Fraktion 250—300° C schon mit 16 ccm und bei Fraktion 300—350° C mit 12 ccm Kohlenwasserstoffgehalt bei Zusatz eines Tropfens Wasser Trübung bemerkbar wurde. Dagegen liessen sich beispielsweise 100 ccm Phenolseife mit nur 10 ccm der Fraktion 250—300° C oder mit 8 ccm der Fraktion 300—350° C mit beliebig viel Wasser verdünnen, ohne sich zu trüben.

Im Allgemeinen geht aus den obigen Resultaten hervor, dafs die Wasserlöslichkeit eines Gemisches von Phenolseife mit Kohlenwasserstoffen mit zunehmendem Gehalt an letzteren abnimmt.

Umsomehr überraschen nun aber die Resultate, welche bei den analogen Versuchen mit Kresol-Seife, als welche käufliches Lysolum purum angewendet wurde, erhalten worden sind. In der folgenden Tabelle sind diese Resultate zusammengestellt.

Menge der in 100 ccm Kresolseife gelösten Erdölfraktion in ccm.	Frakt. bis 50° C.	Frakt. 50 b. 100°C.	Frakt. 100 b. 150°C.	Frakt. 150 b. 200°C.	Frakt. 200 b. 250°C.	Frakt. 250 b. 300°C.	Frakt. 300 b. 350°C.
	Wasserverdünnung i. ccm b. z. eintretend. Trübung.						
20	90	90	110	100	90	100	100
40	120	110	140	120	120	130	130
60	150	140	170	140	130	150	160
80	170	160	190	160	140	170	10
100	180	180	210	170	160	350	8
200	200	210	250	200	260	50	6
1000	—	210	190	210	70	30	0
2000	—	100	120	110	40	10	0

Aus diesen Zusammenstellungen geht die höchst merkwürdige Thatsache hervor, dafs die Wasserlöslichkeit eines Gemisches von 50proz. Kresol-Seife (Lysol) und Kohlenwasserstoffen des Erdöls mit steigendem Gehalt an Kohlenwasserstoffen zunächst nicht unerheblich zunimmt, derart dafs z. B. ein Gemisch von 100 ccm Lysol und 200 ccm Erdöl-Kohlenwasserstoffen mit mehr als dem doppelten Wasser verdünnt werden kann, als wenn ersterem nur 20 ccm Kohlenwasserstoffe

Menge der in 100 ccm Phenolseife gelösten Erdölkohlenwasserstoffe in ccm	Wasserverdünnung bis zur eintretenden Trübung in ccm													
	Sec. Pentan	Normal-Pentan	Sec. Hexan	Normal-Hexan	Sec. Heptan	Normal-Heptan	Sec. Octan	Normal-Octan	Sec. Nonan	Normal-Nonan	Sec. Decan	Normal-Decan
20	7100	5600	5700	5440	3500	2940	2660	2500	2300	560	400	460
40	4100	2500	2640	840	560	484	468	390	330	240	200	120
60	1400	8	360	260	280	170	180	8	0	0	0	0
80	0	0	0	0	20	8	4	0	—	—	—	—
100	—	—	—	—	4	0	0	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—

beigemischt sind, und dafs erst nach Zusatz eines sehr bedeutenden Überschusses von Kohlenwasserstoffen wieder eine Abnahme der Wasserlöslichkeit bemerklich wird.

An sich schon ist es aber eine recht interessante Thatsache, dass man einem Petroleum durch Vermischen mit relativ wenig Seife und Kresol unter Umständen erheblich mehr als sein eigenes Volumen Wasser zufügen kann, ohne dafs Trübung eintritt, dasselbe also in so hohem Grade wasserlöslich zu machen imstande ist, während doch, nach direkt angestellten Versuchen, die mittels Natrium vollständig getrockneten Erdölfraktionen (von 50 zu 50° C.) für sich allein auf 100 ccm nur zwischen 0,05 und 0,10 ccm Wasser aufnehmen können.

Bei den Unregelmäfsigkeiten, die sich in der Wasserlöslichkeit der mit Phenol-Seifen vermischten Erdölfraktionen immerhin noch zeigten, erschien es von Interesse, auch einen Versuch mit einzelnen reinen Kohlenwasserstoffen durchzuführen. Es wurden hierfür, schon des Vergleichs mit den bisherigen Resultaten halber, die gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche nach üblicher Methode aus dem

Pechelbronner Erdöl gewonnen waren, gewählt. Die hier folgende Tabelle giebt ohne Weiteres ein Bild von den dabei erhaltenen Resultaten.

Mit nur ganz wenigen Ausnahmen zeigt sich bei diesen Versuchen, insbesondere wenn man nur die zusammengehörigen Glieder der normalen und sekundären Reihen unter sich vergleicht, eine grofse Regelmäfsigkeit in der Wasserlöslichkeit der Gemische, indem mit zunehmendem Gehalt an Kohlenwasserstoffen die Wasserlöslichkeit konstant abnimmt. Auch erweisen sich die sekundären Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme eines Falles beim Dekan, wasserlöslicher als die normalen.

Einige Parallelversuche, welche über die Wasserlöslichkeit der Mischungen von Kresolseife (Lysol) mit gesättigten Kohlenwasserstoffen ausgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Menge der in 100 ccm Kresolseife gelösten Erdölkohlenwasserstoffe in ccm	Norm. Hexan	Sec. Hept.	Norm. Hept.	Sec. Oktan	Norm. Oktan	Sec. Nonan	Norm. Nonan
	Wasserverdünnung in ccm bis zur eintretend. Trüb.						
20	3,5	4	4	4	4	4	4
40	5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
60	6,5	7	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
80	—	8	8	7,5	7	7	7
100	8,5	9	8,5	8	7,5	7,5	7,5
1000	9,5	10	9,5	9	9	8,5	8,5
2000	9,5	10	9,5	9	9	8,5	8,5

Auch hierdurch wird für die Kresolseife die auffallende Thatsache, dafs mit steigendem Kohlenwasserstoffgehalt die Wasserlöslichkeit bis zu einem gewissen Maximum zunimmt, bestätigt, was um so merkwürdiger ist, da doch die Kresolseife für sich allein eine unbegrenzte Wasserlöslichkeit besitzt.

III. Teil.

Die Löslichkeit der Phenole, der Benzolkohlenwasserstoffe und des Terpentinöls in organischen Salzen (Seifen).

Die teilweise überraschenden Resultate, welche die in dem vorstehenden Teile dieser Abhandlung beschriebenen Versuche ergeben hatten, liefsen es wünschenswert erscheinen, auch über die Löslichkeit der Phenole und gewisser aromatischer Kohlenwasserstoffe, sowohl für sich allein als in Gemischen mit einander, in wässrigen Seifenlösungen noch einige Kenntnis zu erlangen, und wir haben darüber deshalb noch eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate hier in der Kürze mitgeteilt sein mögen.

Löslichkeit von Phenol und von Kresol in Seifen.

Bei den Versuchen über die Löslichkeit des reinen Phenols (Karbolsäure) in einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von essigsaurem Natrium[1]) stellte sich heraus, dafs sich bei einer Temperatur von 20° beide Stoffe in beliebiger Menge mit einander vermischen lassen. Abkühlung der erhaltenen Lösungen bewirkt jedoch Trübung unter Ausscheidung von Phenol. Der Übergang dabei ist ein sehr plötzlicher, derart, dafs schon die minimalste Temperaturschwankung Bildung einer starken Trübung, bezw. wieder völlige Klärung bedingt. Je nach Phenolgehalt erscheinen die Trübungen schon bei 18° (z. B. bei 44,5 Proz. Phenolgehalt) oder erst bei 16 oder 15,5° (14 Proz. bezw. 50 Proz. Phenol). Überschufs des einen oder anderen Teiles wirkt sonach in günstigem Sinne auf die Lösung, während in der Mitte Mischungsverhältnisse vorkommen, welche die Phenol-Ausscheidung bei Abkühlung begünstigen.

Eigenthümlich ist auch das Verhalten einer Mischung von gleichen Theilen kalt gesättigter Lösung von essigsaurem Natrium und von Phenol bei Zusatz von Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur (16° C) bewirken schon wenige Tropfen Wasser deutliche Trübung, dagegen kann man 100 ccm der Mischung bei 40° mit

[1]) Bei 15° C. lösen sich 50 Proz. $NaC_2H_3O_2 . 3H_2O$ in Wasser, nicht 26,5 Proz., wie fast überall angegeben.

20 ccm Wasser versetzen, bis Trübung eintritt, bei 56° mit 60 ccm, bei 59,5° mit 80 ccm. Bei 61,5° läfst sich jedes beliebige Quantum Wasser zusetzen, ohne dafs die geringste Trübung wahrzunehmen ist. Auf diese Weise lassen sich sonach wässrige Phenol-Lösungen mit hohem Phenolgehalt herstellen, die vielleicht für mancherlei Zwecke verwertbar sein werden.

Noch löslicher ist das Phenol in gewöhnlichem baldriansaurem Natrium. Eine 50 prozentige wässrige Lösung des letzteren läfst sich in jedem Verhältnis mit reinem Phenol zu völlig klaren Lösungen vermischen, welche bei 16° bei Zusatz beliebiger Mengen von Wasser völlig klar bleiben. Erst bei 14° zeigt eine Lösung von 2 Teilen Phenol in 1 Teil 50 prozentiger baldriansaurer Natrium-Lösung bei dem Verdünnen mit dem 6fachen seines Volums Wasser Trübung, die jedoch bei weiterem Zusatz von Wasser (bei der 8fachen Menge) wieder verschwindet.

Kresol ist in essigsaurem Natrium nur sehr wenig löslich, dagegen mit einer 50 prozentigen wässrigen Lösung von baldriansaurem Natrium in allen Verhältnissen klar mischbar. 100 ccm einer Mischung, welche 90 ccm der 50 prozentigen Lösung von baldriansaurem Natrium und 10 ccm o-Kresol enthält, läfst sich bei 16° mit dem 3fachen ihres Volumens Wasser klar mischen, erst bei Zusatz des $3^1/_2$fachen Wassers beginnt Trübung, die aber wieder verschwindet, wenn man die Wassermenge auf das 5fache steigert. Eine Lösung mit nur 8 Proz. Kresol ist wieder in allen Verhältnissen mit Wasser klar mischbar.

Die Löslichkeit des Phenols in wässrigen Lösungen von Salzen der Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt ist ebenfalls sehr bedeutend. Verglichen mit gleich verdünnten Lösungen von Seifen der niederen Glieder der Fettsäuren geht die Löslichkeit sogar erheblich in die Höhe, wie die Resultate mit Natriumstearat und Natriumoleat zeigen. Auch die Harzseifen lösen grofse Mengen Phenole, wie die folgenden Versuche ergeben. (Temp. 27,5°)

100 ccm 15 proz. wässrige Lösungen von

lösten	Natrium-valrianat	Natrium-stearat	Natrium-bleat	Natrium-Harzseife
o-Kresol	40 ccm	71,45 ccm	74 ccm	28,5 ccm
p-Kresol	31 ccm	77,1 ccm	49 ccm	17 ccm
m-Kresol	0,5 ccm	—	—	13,5 ccm

Versuche mit Kalium- und Natriumseifen und käuflichem Kresol (aus Toluidin) ergaben:

100 ccm 15proz. wässr. Lös. v.	Natriumoleat	Kalium-oleat.	Natrium-Harzseife.	Kalium-Harzs.
lösten Kresol	88 ccm	54,0 ccm	24,0 ccm	22,4 ccm

Schon eine Temperaturerniedrigung um wenige Grade hatte Ausscheidung von Kresol zur Folge, ein Beweis, dafs die Löslichkeit mit sinkender Temperatur erheblich herabgeht, was auch durch direkte Versuche nachgewiesen wurde. Aus dieser grofsen Löslichkeit des Kresols schon in 15proz. wässriger Oleat-Seife, wobei ein Teil der letzteren die Lösung des Fünffachen an dem in Wasser so viel wie unlöslichen Kresol vermittelt, erklärt sich auch die Möglichkeit der Herstellung von Präparaten wie das Lysol, welches 50 Proz. wasserlösliches Kresol enthält.

Löslichkeit von Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl in wässrigen Lösungen fettsaurer Salze.

Diese Versuche bilden eine Ergänzung der in dem vorstehenden Teil dieser Abhandlung beschriebenen Untersuchungen, durch welche die Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe in Fettseifen festgestellt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt, wobei noch bemerkt sein mag, dafs dieselben sich nicht nur auf die neutralen Salzlösungen erstrecken, sondern teilweise auch mit Überschufs der Säure durchgeführt wurden. Dabei wurde jedesmal soviel überschüssige Säure genommen, als gerade zur Bildung eines übersauren Salzes notwendig war. Stearate und Oleate gestatteten allerdings die Anwendung solcher Überschüsse nicht und auch bei Harzseife konnte nur ein kleiner Überschufs von Harzsäure (Kolophonium) genommen werden. Je 100 ccm der aufgeführten Salzlösungen lösten die folgende Menge eines der Kohlenwasserstoffe:

	Natr. acetat kalt gesättigt.	Natr. acetat + 13,47 g Essigsäure.	Natr. butyrat 50proz.	Natr. butyrat + 46 g Buttersäure.
Benzol . .	0,1 ccm	0,2 ccm	1,6 ccm	58,4 ccm
Toluol . .	2 Tropfen	4 Tropfen	0,8 „	47,6 „
Xylol . .	1 „	2 „	0,5 „	38,2 „
Terpentinöl	1 „	1 „	0,4 „	19,8 „

	Natr. isobutyrat 50 proz.	Natr. isobutyrat + 46 g Isobuttersäure.	Natr. isovalerianat 50 proz.	Natr. isovalerianat + 45,2 g Isovaleriansäure.
Benzol . .	2,4 ccm	50,0 ccm	3,6 ccm	84,4 ccm
Toluol . .	1,2 „	41,4 „	2,4 „	76 „
Xylol . .	0,4 „	31,2 „	1,2 „	49,6 „
Terpentinöl	0,3 „	17,7 „	0,7 „	68,7 „

	Natrium stearat 10 prozentig.	Natrium palmitat 10 prozentig	Natr.-Oleat 10 proz.	Natrium-Harzseife 10 proz.
Benzol . .	1,6 ccm	1,8 ccm	10 ccm	5,2 ccm
Toluol . .	1,5 „	1,3 „	9,6 „	4,4 „
Xylol . .	1,0 „	1,4 „	7,4 „	3,6 „
Terpentinöl	0,8 „	0,4 „	7,0 „	5,8 „

	Natrium-Harzseife 15 proz.	Kalium-Harzseife 15 proz.	Natrium-Harzseife 25 proz.
Benzol . .	8,8 ccm	8,4 ccm	20 ccm
Toluol . .	8,2 „	8,0 „	18 „
Xylol . .	8,0 „	6,8 „	17 „
Terpentinöl	11,2 „	9,0 „	32 „

Die Versuche mit Natriumstearat- und Natriumpalmitat-Lösung mufsten, da die Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur noch fest waren, unter schwacher Erwärmung ausgeführt werden. Die Lösungen der Kohlenwasserstoffe in Harzseife zeigten beim Erwärmen jeweils starke Trübung, die indessen beim Erkalten wieder verschwand. Beim Erwärmen der kalt gesättigten Lösung 25prozentiger Harzseife mit Terpentintinöl (100 : 32) auf 100° schieden sich 20 ccm Öl wieder ab, die sich nach dem Erkalten wieder vollständig klar auflösten. Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in wässrigen Harzseifen nimmt somit bei steigender Temperatur erheblich ab. Fast durchweg tritt dagegen, wenn man den neutralen Harzseifen noch Harzsäure (Kolophonium) im Überschufs zufügt, eine Erhöhung der Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe ein, wie folgende Zusammenstellung im Vergleich mit der vorstehenden zeigt. 100 ccm der betreffenden Seife lösten in ccm:

	10 prozentige Natr. Harzseife + 0,4 g Kolophonium	25 prozentige Natr. Harzseife + 2 g	+ 4 g	+ 6 g Kolophon.
Benzol	7,2 ccm	24	28	—
Toluol	6,0 „	22	—	26
Xylol	4,6 „	21	—	—
Terpentinöl	9,0 „	36	48	—

Aus diesen letzten Tabellen folgt nicht nur, dafs das Terpentinöl in Harzseifen, gegenüber Fettsäureseifen im allgemeinen eine erhebliche höhere Löslichkeit besitzt, sondern auch, dafs Überschufs von Harzsäuren in der Seife, wodurch die Löslichkeit sämtlicher geprüften Kohlenwasserstoffe in Harzseife erhöht wird, gerade auch wieder beim Terpentinöl eine exquisite Steigerung der Löslichkeit herbeifürt.

Einflufs der Phenole auf die Löslichkeit der Benzol-Kohlenwasserstoffe und des Terpentinöls in organisch-sauren Salzen.

Sowie ein Überschufs von Säure, so begünstigt auch Zusatz von Phenol oder Kresol die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Fettsäure-Salzlösungen.

100 ccm kalt gesättigter Lösung von Natriumacetat

lösen	Benzol	0,15 ccm,	mit Zusatz von	10 ccm Phenol	0,3 ccm
„	Terpentinöl	1 Tropfen,	„ „	„ „	0,22 „

100 ccm einer 10 prozentigen Natriumstearatlösung

lösen	Benzol	1,6,	mit Zusatz von	10 ccm Phenol	9,2 ccm
„	Toluol	1,5	„		13,9 „
„	Xylol	1,0	„		37,0 „
„	Terpentinöl	0,8	„		101,0 „

Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Stearinsäure-Seifen wird sonach durch Gehalt an Phenol ganz gewaltig gesteigert. Dabei wurde die letztaufgeführte Lösung bei Zusatz noch gröfserer Mengen Terpentinöl (als 101 ccm) nicht stark getrübt, sondern nur opalisierend, sodafs die Löslichkeit noch gröfser angenommen werden darf.

In ähnlicher Weise wird auch die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Ölsäureseifen durch Phenol wesentlich erhöht; desgleichen in Harzseifen.

100 ccm 25 prozentige Natrium-Harzseife

lösen	Benzol	20,	mit Zusatz von	10 ccm Phenol	104 ccm
„	Toluol	18	„		82 „
„	Xylol	17	„		50 „
„	Terpentinöl	32	„		100 „

Alle diese Lösungen sind bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hergestellt und trüben sich beim Erwärmen, ein Beweis, dafs dabei die Löslichkeit abnimmt

Auch durch Kresol wird die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Seifenlösungen gesteigert. So löste ein Gemisch von 90 ccm

50prozentiger Lösung von Natriumvalerianat mit 10 ccm Kresol 17 ccm Benzol klar auf.

Kampher befördert in gleicher Weise die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Seifen.

Die Kresole lösen sich auch in zahlreichen anderen wässrigen Salzlösungen mehr oder weniger auf, so — abgesehen von den Kresotinaten, Kresolaten etc., dem Solveole, Solitole u. a. — in den Salzen des Ammoniaks und Anilins mit Salicylsäure, Benzoësäure, Phenylessigsäure u. a. m., durchweg jedoch in geringerer Menge als in Seifenlösungen.

Endlich machen wir bei dieser Gelegenheit auch auf das Glycerin als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Kresole aufmerksam; 9 ccm Glycerin lösen 1 g p-Kresol klar auf, und die Lösung kann mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt werden, bis Trübung eintritt; das o-Kresol ist noch löslicher, 1 g desselben gebraucht nur 4 ccm Glycerin zur vollständigen Lösung. Die Lösung eines Gemisches von 1 g o—Kresol und 1 g p—Kresol in 13 ccm Glycerin ist in allen Verhältnissen mit Wasser klar mischbar.

Mitteilungen aus dem chem.-pharm. Laboratorium der Herzogl. techn. Hochschule zu Braunschweig.

Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnis der Kakaobohnen

von

H. Beckurts und C. Hartwich.

(Eingegangen den 15. VII. 1892.)

Bekanntlich hat P. Trojanowsky[1]) aus den abweichenden chemischen Reaktionen, welche er auf Zusatz verschiedener Reagentien zu den wässerigen Auszügen der Kakaobohnen verschiedener Provenienz erhielt, einen analytischen Gang abgeleitet, um diese von einander zu unterscheiden.

P. Zipperer[2]) hat sodann in seiner wertvollen Arbeit über die Untersuchung von Kakao und dessen Präparaten eine Methode

[1]) Arch. Pharm. 1877, 210, 30.

[2]) Untersuchungen über Kakao und dessen Präparate. Hamburg und Leipzig. L. Voss. 1887.

zur Unterscheidung der verschiedenen Handelssorten der Kakaobohnen vorgeschlagen, welche sich auf die Beschaffenheit der im Embryo enthaltenen Pigmentzellen gründet. Im Anschluss daran wurde sodann von demselben Autor die Frage geprüft, ob das Pigment der Kakaobohnen eines jeden Jahrgangs in derselben Handelssorte das Gleiche ist, oder Unterschiede existieren. War letzteres der Fall, so mufsten dieselben Reagentien, welche Trojanowsky 1874 angewendet hatte, heute andere Ergebnisse liefern: war ersteres richtig, so mufsten die Reaktionen die Gleichen bleiben. Zipperer hat nun bei der Wiederholung der Versuche Trojanowsky's dieselben Reaktionen erhalten und daraus geschlossen, dafs die verschiedenen Jahrgänge der gleichen Kakaosorten, was das Pigment anbelangt, nicht unter einander verschieden sind und sich auch Kakaobohnen gleicher Abstammung unter einander in der Färbung sowohl, wie in den Reaktionen, welche sie bei Anwendung geeigneter Reagentien zeigen, gleichen.

Der eine von uns hat schon vor einiger Zeit[3]) die Angaben Zipperer's, soweit dieselben sich auf die Beschaffenheit der Pigmentzellen und das in ihnen enthaltene Pigment beziehen, einer Nachprüfung unterzogen und ist dabei zu Resultaten gelangt, die von denen Zipperer's durchaus abweichen, so dafs damals die Ansicht ausgesprochen wurde, dass kein Mikroskopiker auf Grund der Untersuchung der Pigmentzellen eine Handelssorte erkennen könnte.

Eine gröfsere Kollektion Kakaobohnen verschiedener Provenienz, welche uns von der Firma Wittekop & Co. in Braunschweig zur Verfügung gestellt wurde, wofür wir derselben auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen, gab Veranlassung, die Untersuchungen Trojanowsky's und Zipperer's wieder aufzunehmen, um die noch nicht genügend geklärte Frage der Unterscheidung der einzelnen Handelssorten möglichst zu entscheiden. Auch bei diesen neuen Untersuchungen hat sich sowohl hinsichtlich der Beschaffenheit der Pigmentzellen, wie auch der Reaktionen bei Anwendung geeigneter Reagentien keine hinreichende Übereinstimmung mit den Resultaten Zipperer's und Trojanowsky's ergeben, aber

[3]) Arch. Pharm. 1887, 554.

auch die Übereinstimmung mit den Resultaten der Untersuchung von 1887 ist eine so wenig befriedigende, dafs die damals ausgesprochene und soeben angeführte Ansicht aufrecht erhalten bleiben mufs. Von 8 Sorten, die 1887 (von Peikert & Co. in Wernigerode bezogen) untersucht wurden und denen jetzt eine gleiche Anzahl ebenso bezeichneter gegenüber gestellt werden konnten, stimmen 3 Sorten (Porto Cabello, Machala und Bahia) überein, 3 Sorten (Caracas, St. Thomas und Trinidad) stimmen nicht und bei 2 Sorten (Ceylon und Ariba) ist die Übereinstimmung nur eine teilweise.

Es kann nicht Wunder nehmen, dafs die Handelssorten bezüglich der Farbe, des Querschnittes und des Pigmentes wenig konstant sind. Wir wissen, dafs das Pigment aus einem Gerbstoff entsteht und dem Anthocyan mindestens sehr nahe verwandt ist, und es ist leicht möglich, dafs diese Umwandlung von zahlreichen Faktoren (z. B. Reifezustand) abhängig ist, die wir nicht kennen, ja, dafs sie nicht selten ganz unterbleibt; jedenfalls geht aus der nachfolgenden Übersicht hervor, dafs es Handelssorten giebt, welche gar kein Pigment, sondern nur Gerbstoff in besonderen Zellen enthalten und dafs es zweitens Sorten giebt, die eine geringe Menge Farbstoff durch das Parenchym mehr oder weniger verteilt enthalten, was allerdings zuweilen erst bei der Behandlung mit Alkalien an der auftretenden Grünfärbung erkannt werden kann.

Ferner wurde bereits 1887 der Standpunkt vertreten, dafs die ganz allgemein verbreitete Ansicht, dafs der violette Farbstoff durch den eigentümlichen Gährungsprozefs, das Rotten, in braun umgewandelt ist, nicht richtig ist. Diese Ansicht ist durch unsere neuen Untersuchungen nur befestigt worden, da ganz unzweifelhaft gerottete Samen violetten Farbstoff zeigen. Es ist überhaupt nicht mehr möglich, eine gerottete Bohne von einer ungerotteten schon äufserlich dadurch zu unterscheiden, dafs die gerottete einen Überzug von der Erde zeigt, in welche die Bohnen zum Zwecke des Rottens eingegraben wurden, da diese primitive Methode an mindestens zahlreichen Produktionsorten verlassen und durch rationellere Einrichtungen, bei denen die Bohnen in hölzerne oder metallene Gefäfse gelangen, also mit der Erde ja nicht mehr in Berührung kommen, ersetzt ist. Da aber oft aus alter Gewohnheit verlangt wird, dafs eine gute Bohne ein erdiges Ansehen habe, so wird ihnen ein Über-

zug von meist rötlicher Erde zuweilen künstlich gegeben. Nach einer Nachricht soll diesem Überzug sogar Zinnober zugesetzt werden.

Nach unserer Ansicht ist eine gerottete von einer ungerotteten Bohne mit einiger Sicherheit nur durch den Geschmack zu unterscheiden, da ja die den ungerotteten Bohnen eigentümliche Bitterkeit und Herbigkeit durch das Rotten verschwindet und der eigentümliche aromatische, ja zuweilen fast ätherartige Geschmack erst dadurch entwickelt wird. — Ferner ist dabei noch auf einen andern Punkt die Aufmerksamkeit zu lenken. Die Parenchymzellen der Samenlappen, die die weit überwiegende Hauptmasse des Gewebes ausmachen, enthalten neben Öl, Stärke u. s. w. in dem Zellinhalt eine geringe Menge Gerbstoff, der mit Eisenchlorid unschwer nachzuweisen ist. Bei zahlreichen Sorten nun hat dieser Gerbstoff eine Umwandlung erlitten, indem er in einen braunen Farbstoff, ein Phlobaphen, ganz oder teilweise übergegangen ist und zwar hat diese Umwandlung die peripheren Partien besonders betroffen. Unter dem Mikroskop erscheint die Menge dieses braunen Farbstoffes meist nur gering, ist aber für die ganzen Samen doch oft genug von wesentlicher Bedeutung, da er für die Färbung des Querschnitts sehr ins Gewicht fällt. Wie die nachfolgende Übersicht erkennen läfst, zeigen manche Sorten, trotzdem sie violetten oder violettroten Farbstoff enthalten einen braunen Querschnitt, welche letztere Farbe dann auf Rechnung des in den Parenchymzellen enthaltenen Phlobaphens zu setzen ist. Es wäre nun nicht unmöglich, dafs die Bildung dieses Phlobaphens durch das Rotten begünstigt wird, wobei aber natürlich nicht aufser Acht zu lassen ist, dafs auch zahlreiche andere trockene Drogen eine solche Umwandlung von Gerbstoffen zu braunen oder gelben Stoffen erkennen lassen, ohne gerottet oder einem ähnlichen Prozesse unterworfen zu werden. Die Fabrikanten beurteilen den Kakaosamen nach der Farbe des Querschnittes und halten möglichst ausgesprochen braune Samen für die besten, welche also möglichst reich an Phlobaphen und möglichst arm an Gerbstoff sind, also wahrscheinlich den durch den Gerbstoff bedingten herben Geschmack möglichst vollständig verloren haben.

Von einigen Sorten lagen uns durch die gütige Vermittelung der Herren Wittekop & Co. zugleich ungeröstete und geröstete

Samen vor und es war damit die erwünschte Gelegenheit geboten, auch das Verhalten des Pigmentes beim Rösten zu studieren. Es hat sich nun herausgestellt, dafs beim Rösten die violette Farbe des Pigments in Braun von verschiedenen Nuancen übergeht und dafs der Farbstoff dabei die Fähigkeit verliert, in bekannter Weise auf Alkalien zu reagieren. Da aber offenbar das Rösten bei den jetzigen vervollkommneten Einrichtungen sehr vorsichtig geschieht, so ist es meist leicht, weiter nach innen in den Samen noch Pigmentzellen mit unverändertem violettem Inhalt aufzufinden. Ebenso konnten wir in dem uns zu Gebote stehenden Kakaomassen und Pulvern immer mit Leichtigkeit noch unveränderten Farbstoff auffinden.

Auch diesmal ist den Stärkekörnern einige Aufmerksamkeit zugewendet worden, nachdem schon 1887 auf die erheblichen Differenzen in der Gröfse der Stärkekörner bei manchen Sorten hingewiesen war und es hat sich herausgestellt, dafs die diesmal darauf untersuchten Sorten mit denen von 1887 gut übereinstimmen (nur bei der Sorte von St. Thomas wurden 1887 die Körner bis 3 μ, diesmal bis 5,3 μ grofs gefunden). Wenn nun selbstverständlich ein abschliefsendes Urteil noch nicht möglich ist, so wollen wir doch dringend empfehlen, vorkommenden Falls darauf zu achten.

Wir lassen in dem Folgenden unsere bei der makrokopischen und mikroskopischen Untersuchung 23 verschiedener Handelssorten gemachten Beobachtungen, sowie die Reaktionen der Auszüge dieser Bohnen folgen, wodurch das in dem Obigen ausgeführte, wonach die zur Unterscheidung bislang angenommenen Merkmale unzureichend sind und daher keine Verwendung mehr finden können, Bestätigung findet.

1. Allgemeine Kennzeichen und mikroskopischer Befund.

I. Bahia.

(Brasilien.)

Bohne: abgeplattet.

Schalen: zimmetfarbig.

Samenlappen: aufsen braun, Querschnitt rotviolett, bei der gerösteten Bohne braun.

Durchschnittsmafs: 22 mm Länge, 13 mm Breite 6 mm Dicke.

Gewicht: 20 Samen wiegen 21 g.

Mikroskopischer Befund: deutlich differenzierte Pigmentzellen sind nicht zu erkennen, vielmehr nimmt das ganze Gewebe der Kotyledonen mit Natronlauge eine schwach grünliche Farbe an und wird mit Eisenchlorid dunkel. Der Inhalt des Parenchyms ist in den äufseren Parthien braun gefärbt, weiter nach innen farblos. Stärkekörner bis 7,2 μ.

2. Bahia.

(Brasilien.)

Bohne: abgeplattet.

Schale: rotbraun.

Samenlappen: aufsen schwarzbraun, Querschnitt dunkelviolett

Durchschnittsmafs: 25 mm Länge, 14 mm Breite, 7 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 27 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen rotviolett, mit Eisenchlorid dunkel, mit Natronlauge zuerst ganz kurze Zeit blau, dann mit grüner Farbe sich lösend, nach einiger Zeit gelb. Amylum bis 7 μ.

3. Para.

(Brasilien.)

Bohne: konvex.

Schalen: rostfarbig, matt.

Samenlappen: aufsen schwarzbraun, Querschnitt braun bis graubraun.

Durchschnittsmafs: 22 mm Länge, 11 mm Breite, 5 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 18 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen violett, mit Eisenchlorid meist rot, nur selten schwarz werdend, mit Natronlauge wie Bahia 2. Brauner Farbstoff des Parenchyms sehr spärlich.

4. Gutzko.

Brasilien.

Bohne: konvex.

Schalen: zimmetfarbig.

Samenlappen: aufsen schwarzbraun, innen violettbraun, Querschnitt hellbraun, auch violett.

Durchschnittsmafs: 20 mm Länge, 11 mm Breite, 6 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 20 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen rotviolett mit einem Stich ins Braune, auffallend klein. Mit Eisenchlorid werden sie schwarz, mit Natronlauge reagieren sie wie Bahia 2, aber nur schwach, offenbar ist also die Umwandlung des Gerbstoffes in den violetten Farbstoff noch nicht weit vorgeschritten. Brauner Farbstoff im Parenchym fehlt fast ganz. Amylum 3,5 μ.

Die geröstete Bohne zeigt einen hellbraunen, auch grauen Querschnitt, die Pigmentzellen sind meist rotbraun, mit Eisenchlorid werden sie schwarz, in Natronlauge löst sich der Farbstoff farblos.

5. Maracas.*)

(Brasilien.)

Bohne: abgeplattet, auch konvex,

Schalen: rotbraun.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen hellbraun, Querschnitt graubraun.

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 13 mm Breite, 7 mm Dicke.

Gewicht; 20 Stück wiegen 27,5 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen mit violettem Inhalt, der mit Eisenchlorid schwarz wird und mit Natronlauge wie Bahia reagiert. Amylum 1,8—3,6 μ.

Die geröstete Bohne ist im Querschnitt hellbraun, die Pigmentzellen sind gelbbraun, mit Eisenchlorid werden sie schwarz, mit Natronlauge werden sie einen Moment schwach rötlich und lösen sich dann farblos.

6. Cauca.

(Columbien.)

Bohne: konvex.

Schalen: rostfarbig, auch graubraun.

Samenlappen: aufsen hellbraun, Querschnitt gelblich braun.

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 13 mm Breite, 10 mm Dicke.

Gewicht: 20 Samen wiegen 27,5 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen mit violettem Inhalt fehlen, einzelne Zellen sind braun gefärbt, sie werden mit Eisenchlorid schwarz, wie auch das ganze Kotyledonengewebe meist etwas dunkler wird. Brauner Farbstoff des Parenchyms ist reichlich vorhanden. Amylum bis 7,2 μ.

7. Carracas.

Venezuela.

Bohne: teilweise abgeplattet, teilweise konvex.

Schalen: ockerfarbig.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen hellbraun, oft mit violettem Ton.

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 11,5 mm Breite, 9 mm Dicke.

Gewicht: 20 Samen wiegen 23,5 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen mit dunkelviolettem Inhalt, mit Eisenchlorid tief dunkelrot, fast schwärzlich, mit Natron-

*) Ort in der Brasil. Provinz Bahia. Eine besonders geschätzte Ware; was gewöhnlich Bahia-Cacao genannt wird, ist nur mittelmäfsige Ware.

lauge wie Bahia 2. das Parenchym zeigt nur in den äufseren Parthien etwas braunen Farbstoff.

8. Garupano.

(Venezuela.)

Bohne: abgeplattet.

Schalen: erdfarbiggrau.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen rötlich. Querschnitt violett.

Durchschnittsmafs: 24 mm Länge, 13,5 mm Breite, 6 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 24 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen mit violettem Inhalt selten, dagegen das äufsere Gewebe violett gefärbt. Mit Eisenchlorid wird das ganze Gewebe dunkel, mit Natronlauge schwach grünlich. Das Parenchym mit reichlichem braunen Farbstoff. Amylum bis 13,5 μ. grofs.

9. Puerto Cabello.

(Venezuela.)

Bohne: konvex.

Schalen: ockerfarbig, erdig.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen hellbraun.

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 6 mm Breite, 13 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 26 g.

Mikroskopischer Befund: Violetter Farbstoff fehlt ganz, einzelne Zellen zeigen schwach braungefärbten Inhalt, der sich mit Eisenchlorid wenig dunkler färbt.

10. Caraguez.

(Ecuador.)

Bohne: abgeplattet und konvex.

Schalen: rostfarbig, oft mehr grau.

Samenlappen: aufen dunkelbraun.

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 13 mm Breite, 7,3 mm Dicke.

Gewicht: 20 Samen wiegen 26 g.

Mikroskopischer Befund: Die Sorte zeigt nicht durchweg gleiche Beschaffenheit des Samens, es fanden sich solche, die 1) einen braunen Querschnitt hatten und rötliche Pigmentzellen zeigten, sowie reichlich braunen Farbstoff im Parenchym und 2) solche, die einen violetten Querschnitt hatten und violette Pigmentzellen, aber keinen braunen Farbstoff im Parenchym. Bei beiden Sorten wurde das Pigment mit Eisenchlorid dunkel und reagierte mit Natronlauge wie Bahia 2.

Amylum 3,6—5,2. μ.

11. Machala-Guayaquil.

(Ecuador.)

Bohne: konvex.

Schalen: zimmtfarbig.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen hellbraun.

Durchschnittsmafs: 24 mm Länge, 13 mm Breite, 7 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 33 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen mit dunkelviolettem, weiter nach innen hellerem, fast blauen Inhalt; mit Eisenchlorid rot werdend, nach einiger Zeit die meisten Zellen schwarz; mit Natronlauge wie Bahia 2.

Die geröstete Bohne zeigt einen graubraunen Querschnitt, das Pigment ist in den äufseren Partien in braun umgewandelt, in den inneren unverändert. In Natronlauge löst es sich farblos.

12. Arriba Guayaquil.

(Ecuador.)

Sommer-Ernte.

Bohne: abgeplattet, auch konvex.

Schalen: rostfarbig.

Samenlappen: braun.

Durchschnittsmafs: 24 mm Länge, 15 mm Breite, 7,5 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wogen 26,5 g.

Mikroskopischer Befund: Die Samen sind nicht von gleichmäfsiger Beschaffenheit, es kommen vor: 1) solche mit dunkelbraunviolettem Querschnitt und ohne violette Pigmentzellen; dagegen sind einige Zellen schwach braun, sie färben sich mit Eisenchlorid dunkel und geben mit Natronlauge keine Reaktion.

2) solche mit grauem Querschnitt, die braunen Farbstoff im Parenchym und Pigmentzellen mit violettem Inhalt zeigen, welche letzterer mit Eisenchlorid erst rot, dann schwarz wird und mit Natronlauge wie Bahia reagiert. Amylum bis 7 μ.

Geröstete Bohnen derselben Sorte zeigen einen braunen Querschnitt und rotbraune Pigmentzellen, die sich mit Eisenchlorid schwärzen und mit Natronlauge keine Farbenreaktion geben.

13. Arriba Guayaquil.

Winter-Ernte.

Bohne: abgeplattet.

Schalen: rostfarbig.

Samenlappen: aufsen braun, Querschnitt rötlich braun.

Durchschnittsmafs: 25 mm Länge, 14 mm Breite, 7 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 36 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen mit violettem Inhalt selten, mit Eisenchlorid schwarz, mit Natronlauge wie Bahia 2. Brauner Farbstoff im Parenchym reichlich.

14. Guayaquil.

(Balao.)

Bohne; konvex.

Schalen: rostfarbig.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen hellbraun.

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 13 mm Breite, 8 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 28,7 g.

Mikroskopischer Befund: Die Samen sind ungleichmäfsig, man unterscheidet folgende: 1) solche mit braunem Querschnitt und braunvioletten Pigmentzellen, die mit Eisenchlorid dunkel werden und mit Natronlauge wie Bahia 2 reagieren und 2) solche mit violettem Querschnitt, die nur spärliche, ganz schwach violett gefärbte Pigmentzellen zeigen, die mit Eisenchlorid schwarz werden. Mit Natronlauge nimmt das ganze Gewebe der Samenlappen einen grünlichen Ton an. Beide Arten zeigen im Parenchym eine geringe Menge braunen Farbstoff. Amylum 3,5—5,2 μ.

15. Domingo.

(Westindien.)

Bohne: abgeplattet.

Schalen: schmutzig-grau.

Samenlappen: aufsen graubraun. Querschnitt gelblich-braun.

Durchschnittsmafs: 22 mm Länge, 13 mm Breite, 6 mm Dicke.

Gewicht: 20 Samen wiegen 20,2 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen rotviolett, mit Eisenchlorid schwarz mit Natronlauge wie Bahia 2, brauner Farbstoff des Parenchyms spärlich.

16. Dominica.

(Westindien.)

Bohne: abgeplattet.

Schalen: rostfarbig.

Samenlappen: schwarzbraun. Durchschnitt grauviolett.

Durchschnittsmafs: 25 mm Länge, 13 mm Breite, 7 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 23,2 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen rotviolett, mit Eisenchlorid einige rot, die meisten schwarz, mit Natronlauge wie Bahia 2. Das Parenchym besonders in den äufseren Parthien mit braunem Farbstoff. Amylum bis 5,4 μ grofs.

17. Granada.

(Westindien.)

Bohne: teilweise abgeplattet, teilweise konvex.

Schalen: zimmtfarbig.

Samenlappen: aufsen schwarzbraun, Querschnitt gelbbraun bis rotviolett

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 13 mm Breite, 8 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 19,5 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen violett, mit Eisenchlorid schwarz, zugleich auch das ganze Gewebe etwas dunkler, mit Natronlauge wie Bahia 2.

Amylumkörner bis 7 μ grofs. Aufser den Amylumkörnern fanden sich bei dieser Sorte Gerbstoffkörner von der Gröfse der Amylumkörner.

18. St. Lucia.

(Westindien.)

Bohne: abgeplattet.

Schale: graubraun.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen hellbraun bis graubraun.

Durchschnittsmafs: 22 mm Länge, 12,5 mm Breite, 5,5 mm Dicke

Gewicht: 20 Stück wiegen 23 g.

Mikroskopischer Befund: Violette Pigmentzellen sehr selten, mit Eisenchlorid mehr rot, mit Natronlauge wie Bahia 2. Brauner Farbstoff in den Samenlappen reichlich.

19. Trinidad.

(Westindien.)

Bohne: abgeplattet.

Schalen: rostfarbig.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, Querschnitt rotviolett.

Durchschnittsmafs: 23 mm Länge, 13 mm Breite, 7 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 19,5 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen fehlen. Brauner Farbstoff im Parenchym in den äufseren Parthien.

20. Ceylon.

Bohne: konvex.

Schalen: rötlichbraun.

Samenlappen: hellbraun. Querschnitt braun.

Durchschnittsmafs: 21 mm Länge, 13 mm Breite, 8 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stücke wiegen 17,5 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen fehlen. Mit Eisenchlorid wird das ganze Gewebe der Samenlappen etwas dunkler, einige Zellen schwarz. Brauner Farbstoff der Samenlappen deutlich. Amylum bis 7 μ.

21. Java.

Bohne: konvex.

Schalen: kupferfarbig.

Samenlappen: aufsen braun, Querschnitt braun.

Durchschnittsmafs: 22 mm Länge, 13 mm Breite, 8 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wogen 18,5 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen spärlich vorhanden, mit sehr hellviolettem, zuweilen hellbraunem Inhalt, der mit Eisenchlorid dunkel wird. Das Parenchym mit mäfsigem braunen Farbstoff.

22. Kamerun.

Bohne: abgeplattet.

Schalen: dunkel zimmetfarbig.

Samenlappen: aufsen dunkelbraun, innen violettbraun.

Durchschnittsmafs: 24 mm Länge, 13,5 mm Breite, 6 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 24 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen rotviolett, weiter nach innen hellblau, mit Eisenchlorid dunkel, mit Natronlauge wie Bahia 2.

23. St. Thomé.

(Afrika.)

Bohne: abgeplattet.

Schalen: graubräunlich.

Samenlappen: aufsen schwarzbraun, Querschnitt grauviolett, auch entschieden violett.

Durchschnittsmafs: 25 mm Länge, 13 mm Breite, 7 mm Dicke.

Gewicht: 20 Stück wiegen 22 g.

Mikroskopischer Befund: Pigmentzellen dunkelviolett (zuweilen fast ganz fehlend), mit Eisenchlorid rot, mit Natronlauge wie Bahia 2. Amylum 5,3 μ. Brauner Farbstoff im Parenchym spärlich.

2. Reaktionen der Auszüge von Bohnen verschiedener Provenienz.

Nach Vorschrift Trojanowsky's wurden 2 g Kotyledonenpulver mit 2 g Zuckerpulver fein verrieben, mit 30 g Wasser übergossen, 24 Stunden stehen gelassen und filtriert. Je 1 ccm des Filtrats wurde mit den nachbezeichneten Reagentien versetzt und die eintretenden Reaktionen beobachtet. Dieselben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, obwohl sie eine Bedeutung für die Unterscheidung von Kakaostandardmustern nicht haben, weil es nur durch Anführung derselben möglich ist, ihren zweifelhaften Wert darzuthun.

(Schlufs folgt.)

Art	Farbe des Auszuges	Geruch des Auszuges	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Salpetersaures Silber	Bleiessig	Bleiacetat	Jodtinctur	Zinnchlorür	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Eisenchlorid	Kupfersulfat
1. Bahia (Brasilien)	rothbraun	schwacher Cacaogeruch	auf Zusatz der ersten Tropfen himbeerrote Färbung, später trübe und braun	himbeerrot, beim Erhitzen orange, dann gelb	himbeerrot, beim Erhitzen stärker rot	weisse Trübung, beim Erhitzen bräunlich	graugrüne Fällung	grüngraue Fällung	schwache Trübung, beim Erhitzen bräunliche Flocken	schön violett rote Färbung, beim Erhitzen schwache Trübung	rosafarbener Niederschlag, beim Erhitzen gelb, dann graubraun	vorübergehend grün, dann braun	blauviolette Trübung dann beim Kochen grün
2. Bahia (Brasilien)	bräunlichgelb	sehr schwacher Cacaogeruch	bei den ersten Tropfen keine Reaction, bei mehr braun und schwarz	keine Reaction in der Kälte, in der Wärme gelb	keine Reaction in der Kälte, beim Erhitzen bräunlich	weisse Trübung, beim Erhitzen brauner Niederschlag	anfangs grünliche, dann weissgraue Fällung	wie bei Bleiessig	desgl.	weissgrauer Niederschlag	gelblichweisser Niederschlag	desgl.	grün, beim Erhitzen weissgrauer Niederschlag
3. Para (Brasilien)	rötlichbraun	schwacher Cacaogeruch	auf Zusatz der ersten Tropfen schwachrötlich, dann braun	schwachrotlich, beim Kochen gelb	schwachrot, beim Kochen schmutzigrotbraun	schmutziggelbe Trübung, beim Kochen braun	schmutziggelber Niederschlag, beim Kochen rötlichbraun	wie bei Bleiessig	rotbraun, beim Kochen rotbraune Flocken	schmutzigrot, beim Kochen schmutzigroter Niederschlag	gelblichweisser Niederschlag, beim Kochen graubraun	desgl.	beim Erhitzen schmutziggrüner Niederschlag
4. Gutzko (Brasilien)	bräunlichgelb	desgl.	blasshimbeerrot, bei mehr rotbraun	himbeerrot	himbeerrot	desgl.	schmutzigbraune Fällung, beim Erhitzen brauner Niederschlag	wie bei Bleiessig	desgl	rothlichbraune Trübung, beim Kochen hellbrauner Niederschlag	braunlichgelbe Trübung, beim Kochen hellbrauner Niederschlag	desgl.	grune Farbung, beim Kochen graue Flocken
5. Maracas (Brasilien)	rotbraun	desgl	braunlichgelb, bei mehr rothraun	braunlichgelb	braunlichgelb	schmutzigviolettbrauner Niederschlag	braunrote Fällung, beim Erhitzen brauner Niederschlag	wie bei Bleiessig	desgl.	ockergelbe Trübung, beim Erhitzen ockerfarb Niederschla	desgl	desgl	desgl.
6. Canca (Columbien)	strohgelb	desgl	bei wenigen Tropfen unverändert, bei mehr braunlich, beim Kochen dunkelbraun	unverändert beim Kochen schmutziggelb	unverandert in der Kälte, beim Kochen rothraun	In der Kälte weissliche Trübung, beim Erhitzen rötlichgelber N[illegible]schlag	schmutziggelbe Trübung, beim Erhitzen ebensolcher Niederschlag	wie bei Bleiessig	rothraune Trübung, beim Erhitzen ebensolcher Niederschlag	gelbweisse Trübung beim Erhitzen gleicher Niederschlag	Gelblicher Niederschlag, beim Erhitzen schmut.iggel	vorübergehend grün, dann beim Erhitzen braulich, kein Niederschlag	grünliche Trübung, beim Erhitzen grünliche Flüssigkeit, gelblichgrüner Niederschlag
7. Caracas (Venezuela)	braunlichgelb	sehr schwacher Cacaogeruch	schwachgelbrot, dann bräunlich, beim Erhitzen braun	unverändert, beim Erhitzen blassgelb	unverandert, dann beim Erhitzen schmutziggelb	weissgelbe Trübung, beim Kochen brauner Niederschlag	schmutziggelbe Trübung, dann gelbrötlicher Niederschlag	wie bei Bleiessig	rotbraun, beim Erhitzen brauner Niederschlag	gelbweisse Trübung, beim Erhitzen gelbweisser Niederschlag	gelbweisser Niederschlag, beim Erhitzen rötlichgelber Niederschlag	vorübergehend schmutziggrün, beim Erhitzen bräunlichgelb, kein Niederschlag	grünlichweisse Trübung, beim Erhitzen grunliche Flüssigkeit, gelbgrüner Niederschlag
8. Garupano (Venezuela)	schmutzighellgelb	schwacher Cacaogeruch	rötlich, dann rothraunlich, beim Erhitzen rothraun	schwachrötlich, beim Erhitzen gelb, mit gelbbraunem Niederschlage	schwachrötlich, beim Erhitzen schmutzigrote Trübung	weissgelbe Trübung, beim Erhitzen gleichgefärbter Niederschlag	ganz wie bei Silberlösung	wie bei Bleiessig	rotbraun, beim Erhitzen brauner Niederschlag	gelbweisse Trübung, beim Erhitzen schwachrötlichgelb werdend	gelblichweisser Niederschlag, beim Erhitzen sich etwas bräunend	vorübergehend schmutziggrün, beim Erhitzen graubraun	desgl
9. Puerto-Cabello (Venezuela)	rötlich braun	krattiger Cacaogeruch	rot, rotbraun, beim Erhitzen braun	strohgelb, dann bei mehr rötlichbraun, beim Erhitzen rötlichbrauner Niederschlag	bei einigen Tropfen strohgelb, beimehr in der Kälte ebenso, beim Erhitzen rotbrauner Niederschlag	rotgelbe Trübung, beim Erhitzen ebenso	rothrauner Niederschlag, in der Hitze ebenso	wie bei Bleiessig	desgl	rötlichgelbe Trübung, beim Erhitzen ebensolcher Niederschlag	graurötliche Trübung, beim Erhitzen braunlichgrauer Niederschlag	desgl etwas intensiver	grünlichweisse Trübung, ebensolcher Niederschlag
10. Caraquez (Ecuador)	schwachrötlichgelb	ebenso	zunächst unverändert, dann braunrot	zunächst unverandert, beim Erhitzen schwachgelb	unverändert, auch in der Wärme	weisse Trübung, beim Erhitzen unverandert	schmutzigweisse Fällung, ebenso beim Erhitzen	wie bei Bleiessig	rothraune Trübung, beim Erhitzen Flocken	weisse Trübung beim Erhitzen Flocken	[illegible] Niederschlag beim Erhitzen braun werdend	vorübergehend grün, dann grünbraune Trübung	grune Trübung, beim Erhitzen grünbrauner Niederschlag
11. Machala-Guayaquil (Ecuador)	braun	Cacaogeruch	die ersten Tropfen keine Reaction, auf weiteren Zusatz schwache Rotung, dann rotbraun	zunachst unverändert, beim Erhitzen rötlich gelb, dann gelb mit ebensolchem Niederschlage	unverandert, beim Erhitzen gelbbrauner Niederschlag	rotgelbe Trübung, beim Erhitzen rothraun Niederschlag	rothrauner Niederschlag, beim Erhitzen ebenso		desgl	desgl	desgl	desgl	desgl
12. Ariba-Guayaquil (Sommerernte) (Ecuador)	schwachrötlichgelb	Cacaogeruch	anfangs keine Reaction, bei mehr rothraun, beim Erhitzen braunschwarzer Niederschlag	wenige Tropfen keine Reaction, mehr verblassend, beim Erhitzen ebenso, kein Niederschlag	erst verblassend, dann gelb, beim Erhitzen rotgelb, kein Niederschlag	weissgelbe Trübung, beim Erhitzen Niederschlag von gleicher Farbe	schmutziggelbe Trübung, beim Erhitzen rötlichgelber Niederschlag	wie bei Bleiessig	rotbraun, dann gleicher Niederschlag	weissgelbe Trübung, beim Erhitzen gleicher Niederschlag	gelbliche Trübung, beim Erhitzen bräunlichgelber Niederschlag	vorübergehend grün, dann schmutzigbraun werdend beim Erhitzen	grunweisse Trubung, beim Erhitzen grünbrauner Niederschlag
13. Ariba-Guayaquil (Winterernte)	rötlichbraun	schwacher [illegible]	anfangs keine Reaction, dann gelb, beim Erhitzen rothraun	zuerst verblassend, beim Erhitzen gelblich, mit gelblichem Niederschlage	keine Reaction, beim Erhitzen röthlicher Niederschlag	desgl.	rötlichgelbe Trübung, beim Erhitzen braunlichgelber Niederschlag	wie bei Bleiessig	desgl	wie bei der vorigen	gelblichgraue Trübung, beim Erhitzen gleicher Niederschlag	desgl.	ebenso

Art	Farbe des Auszuges	Geruch des Auszuges	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Salpetersaures Silber	Bleiessig	Bleiacetat	Jodtinktur	Zinnchlorür	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Eisenchlorid	Kupfersulfat
14. Guayaquil (Balao)	braunrot	Cacaogeruch	himbeerrot, bei mehr braunroth	himbeerrot, beim Kochen blassroth	himbeerrot, beim Kochen blassrot	braunlichgelbe Trübung, beim Erhitzen schwarzbraune Flocken	rotbraune Fällung, erhitzt hellbrauner Niederschlag	braune Fällung erhitzt hellbrauner Niederschlag	braune Trübung, erhitzt braune Flocken	hellbraune Trübung, erhitzt bräunliche Flocken	hellbraune Trübung, gekocht graubrauner Niederschlag	graugrun, gekocht bräunlich grüne Flocken	grau grünlich gekocht bräunlich, graue Flocken in grüner Flüssigkeit
15. Domingo (West-Indien)	bräunlichgelb	ganz schwacher Cacaogeruch	blasshimbeerrot, bei mehr braunrot	blasshimbeerrot, beim Kochen blassrot	blasshimbeerrot, beim Kochen blassrot	weisse Trübung mit schwach-violettem Schiller, beim Erhitzen grauschwarz	schmutziggraue-weisse Fällung erhitzt gelblich-weisser Niederschlag	schmutziggraue-weisse Fällung, erhitzt schmutzig-weisser Niederschlag	braune Trübung, erhitzt hellbraune Flocken	blassviolettrote Trübung, erhitzt schmutziglassrote Flocken	schmutziggelb-braunliche Trübung, gekocht bräunlichgelbe Flocken	desgl	schmutziggrün gekocht schmutzig-hellgraue Flocken
16. Dominica (West-Indien)	rotbraun	Cacaogeruch	himbeerrot, bei mehr braun	himbeerrot, beim Kochen keine Veränderung	himbeerrot, beim Kochen keine Veränderung	schmutzigrotlich-violette Trübung, beim Erhitzen grauschwarz	hellgraue Fällung, erhitzt grauer Niederschlag	wie bei Bleiessig	braune Trübung, erhitzt braune Flocken	violettrote Trübung, erhitzt himbeerrote Flocken in violetter Flüssigkeit	schmutziggelb-bräunliche Trübung, gekocht hellbraune Flocken	dunkelgraugrün gekocht bräunlichgrüne Flocken	grau, gekocht graugrünliche Flocken
17. Granada (West-Indien)	braunlichgelb	schwacher Cacaogeruch	himbeerrot, bei mehr rotbraun	desgl	desgl	desgl	schmutzig-braunliche Fällung, erhitzt gelbbräunlicher Niederschlag	schmutzig-gelblichweisse Fällung, erhitzt hellgrauer Niederschlag	desgl.	hellrote Trübung, erhitzt blassrote Flocken in himbeerroter Flüssigkeit	schmutziggelb-braunliche Trübung, gekocht graubraune Flocken	desgl	grünlichgrau, gekocht hellgraue Flocken
18. St. Lucia (West-Indien)	braunroth	dumpfiger Cacaogeruch	desgl.	desgl	desgl	desgl	hellgraue Fällung, erhitzt grauer Niederschlag	graue Fällung erhitzt grauer Niederschlag	braune Trübung erhitzt rotbraune Flocken	violettrote Trübung, erhitzt violettrote Flocken in violettroter Flüssigkeit	schmutzighell-braunliche Trübung, gekocht graubrauner Niederschlag	desgl	aschgrau gekocht graugrünliche Flocken
19. Trinidad (West-Indien)	madeirafarbig	schwacher Cacaogeruch	blassgelb, bei mehr gelblichbraun	blassgelb, beim Kochen keine Veränderung	blassgelb, beim Kochen keine Veränderung	weisse Tübung, beim Erhitzen grauschwarz	ockergelbe Fällung, erhitzt ockergelber Niederschlag	wie bei Bleiessig	hellbraune Trübung, erhitzt hellbraune Flocken	blassgelbe Trübung, erhitzt strohgelbe Flocken	strohgelbe Trübung, gekocht bräunlichgelber Niederschlag	bräunlichgrün, gekocht bräunlichgrüne Flocken	blassgrau gekocht grauweisse Flocken in grüner Flüssigkeit
20. Ceylon (Asien)	desgl.	desgl	blassgelb, bei mehr schmutziggelb	desgl	desgl.	gelblichw... Trübung, beim Erhitzen grauschwarz	desgl	desgl	desgl	desgl.	desgl.	desgl	grün, gekocht grauweisse Flocken in grüner Flüssigkeit
21. Java (Asien)	hellmadeirafarbig	desgl	desgl	desgl	desgl	desgl	desgl.	desgl.	desgl.	desgl	desgl	grunlichbräunlich, gekocht bräunlich	blassgrun gekocht grauweisse Flocken in blassgrüner Flüssigkeit
22. Kamerun (Afrika)	braunrot	desgl	himbeerrot, bei mehr rotbraun	himbeerrot, beim Kochen keine Veränderung	himbeerrot, beim Kochen keine Veränderung	schmutzigrötlich-violette Trübung, beim Erhitzen grauschwarz	schmutzig-bräunliche Fällung, erhitzt schmutzighell-brauner Niederschlag	hellgraue Fällung erhitzt hellgrauer Niederschlag	schmutzigbraune Trübung, erhitzt hellbraune Flocken	himbeerrote Trübung, erhitzt blassrote Flocken in himbeerroter Flüssigkeit	schmutzig-bräunliche Trübung, gekocht schmutzighell-brauner Niederschlag	dunkelgraugrün, gekocht graugrün Flocken	graugrün, desgl. beim Kochen
23. St. Thomé (Afrika)	rotbraun	desgl.	desgl	desgl.	desgl.	desgl.	blaugraue Fällung, erhitzt blaugrauer Niederschlag	wie bei Bleiessig	rotbraune Trübung, erhitzt rotbraune Flocken	rothviolette Trübung, erhitzt rotviolette Flocken in violettroter Flüssigkeit	schmutzigbräulich röthliche Trübung, gekocht schmutzigbrauner Niederschlag	desgl	blaugrau, gekocht bläulichgrau

Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Bern.

Über das spektroskopische Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen und eine Methode diese Veränderungen für gerichtliche Zwecke objectiv zur Darstellung zu bringen.

Von Gustav Bider.*)

Einleitung.

Im Jahre 1862 entdeckte Hoppe-Seyler[1]) seinerzeit in Tübingen, und unabhängig von ihm zu gleicher Zeit H. Valentin[2]) in Bern das eigenthümliche Absorptionsspectrum des Blutes. Beide Forscher erkannten sofort den hohen Wert dieser Entdeckung und wiesen auf deren praktische Verwendung in der gerichtlichen Chemie hin. Im Hinblick darauf untersuchten sie das spektroskopische Verhalten des Blutes nach Zusatz von verschiedenen Flüssigkeiten und nach Aufnahme von diversen Gasen. Mit dem allgemeineren Gebrauche der Spektralapparate und der Vervollkommnung derselben ging die Beobachtung des Absorptionsspektrums des Blutes in seinen verschiedenen Zuständen und in seiner Wechselwirkung mit anderen Körpern Hand in Hand. In zahlreichen Arbeiten wurden die diesbezüglichen Untersuchungen niedergelegt. Es sind neben den grundlegenden Abhandlungen obengenannter beider Physiologen

*) Nachstehend übergebe ich die Arbeit des bei einer Besteigung der Jungfrau verunglückten Herrn Bider unverändert in der Form dem Druck, den dieselbe durch den Autor bei Bewerbung um den Preis der philosophischen Fakultät der Universität Bern seiner Zeit empfing. Ich habe davon abgesehen, die mittlerweile neu hinzugekommene Litteratur einzufügen. Leider war es aus formalen Gründen nicht möglich, die sehr zahlreichen vortrefflichen Photographien des Autors mit zu veröffentlichen. Tschirch.

[1]) Archiv f. pathol. Anatom. u. Physiolog. 1862, 23 S. 446—449.

[2]) G. Valentin. Der Gebrauch des Spektroskopes zu physiol. u. ärztlichen Zwecken 1863 S. 73.

namentlich noch diejenigen von Preyer[1]), Fumouze[2]), Vierordt[3]) und von Soret[4]) zu nennen. Aufserdem finden sich in der einschlägigen Litteratur seit dem Jahre 1862 kleinere oder gröfsere sachbezügliche Berichte in grofser Anzahl zerstreut. Ich werde an zugehörigem Orte auf dieselben verweisen. Mit der Zahl der Beobachter machten sich auch verschiedene Angaben über das Beobachtete geltend. Hierbei dürfte jedenfalls der grofsen Verschiedenheit der Spektralapparate mit ihren verschiedenen willkürlichen Skalen nicht die geringste Schuld beizumessen sein. Wahrscheinlich infolge dieser verschiedenen Angaben einerseits und durch die Vervollkommnung der Spektroskope andererseits, fühlte sich der unermüdliche G. Valentin 19 Jahre später veranlafst[5]), seine früher gemachten Beobachtungen zu vervollständigen und weiter auszudehnen. Während die ersten Beobachter alle als Ortsangabe im Spektrum willkürliche Skalen benutzten, war er in seiner Arbeit vom Jahre 1882 der erste, der zu diesem Zwecke die allgemein gültigen Angaben in Milliontelmm. Wellenlängen anwandte. Es ist einleuchtend, in welch hohem Grade dieses Mafssystem den Vergleich der von verschiedenen Beobachtern angestellten Untersuchungen erleichtert. —

In letztgenannter Arbeit von Valentin, meines Wissens die letztausführlichste, wurde das Verhalten des Blutes nach Aufnahme von verschiedenen Gasen für das sichtbare Spektrum ausführlich untersucht und zum Teil gegenüber andern Forschern auseinandergehende Resultate erhalten. Ich erwähne hier nur die Verneinung jeder Verschiebung der Oxyhaemoglobin-Blutbänder durch Kohlen-Oxyd.[6]) —

Eine genaue Kontrolle dieser teilweise stark differierenden Angaben konnte in erster Linie durch Vervollkommnung der Beobachtungsmethode unterstützt werden. Ich sah mich in der inzwischen erschienenen Litteratur nach Neuerungen an Spektroskopen etc. um,

---

[1]) W. Preyer. Die Blutkrystalle. Jena 1871.

[2]) V. Fumouze. Les spectres d'absorption du sang. Paris 1871.

[3]) K. Vierordt. Die Anwendung das Spektralapparates. Tübingen 1873. Id. Die quantitative Spektralanalyse. Tübingen 1876.

[4]) Compt. rend. 86. 1878 pag. 711 u. a. O.

[5]) Zeitschrift für Biologie Bd. XVIII pag. 173—219.

[6]) Zeitschrift für Biologie Bd. XVIII pag. 200.

fand aber zu diesem Zwecke wenig von Belang. Hingegen hat sich in den Jahren, die seit dem Erscheinen obiger Arbeit verflossen sind, eine jüngere Disziplin der Physik und Chemie derart vervollkommnet, dafs sie im Stande geworden ist, diesen Wissenschaften, und speziell der Spektralanalyse die wesentlichsten Dienste zu leisten. Ich meine die Photographie. Dieselbe wurde schon viel früher[1]) 1842 und 1843 mit Erfolg zu Spektraluntersuchungen angewendet. Aber erst durch die Vereinfachung, die der photographische Prozefs durch die Einführung der Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten erhielt, kam dieselbe zu diesen Zwecken in allgemeineren Gebrauch. Allerdings beschränkten sich diese Beobachtungen auf die blauen, violetten und ultravioletten Teile des Spektrums. Erst die allerneueste Zeit brachte es aber dahin, das ganze Spektrum mit Ausnahme des äufsersten Rot und Ultrarot auf der photographischen Platte zur Einwirkung zu bringen und zwar ohne wesentliche Schwierigkeiten. Nachdem Vogel[2]) im Jahre 1873 die optischen Sensibilisatoren entdeckt hatte, wurde die Sache noch von mehreren Forschern weiter verfolgt, und seit dem Jahre 1882 werden von verschiedenen Firmen sensibilisierte Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten in den Handel gebracht, die bis über die Fraunhofer'sche C-Linie hinaus empfindlich sind. Allerdings geben diese Platten die verschiedenen Teile des Spektrums mit verschiedener Intensität. Das Ideal des Spektrumphotographen, eine Platte, die alle Teile des Spektrums gleichmäfsig wiedergiebt, ist bis jetzt nicht erreicht worden. Man kommt demselben aber, wie die Arbeiten von Eder[3]) beweisen, immer näher.

Für die vorliegende Arbeit verwandte ich die von der Firma Joh. Sachs & Cie. in Berlin in den Handel gebrachten sogenannten Azalin-Platten, dargestellt nach der geheimgehaltenen Vorschrift von Prof. Dr. Vogel. Mit Hilfe dieser Platten, der besten, die zu diesem Zwecke im Handel zu bekommen waren, lassen sich die beiden zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E gelegenen

---

[1]) Biblioth. univers. de Genève 1842 Bd. 40 auch Becquerel. La lumière 1867 Bd. 1 pag. 138.

[2]) Berliner Bericht 1873, Seite 1305.

[3]) Monatshefte für Chemie, VI. Bd. 1885, 1. Heft pag. 1—47, 10 Heft pag. 927—953; VII. Bd. 1886, 1. Heft pag. 1—8. 7. Heft pag. 331—350. 8. Heft pag. 429—454 u. folgd.

Absorptionsbänder des Blutes mit Leichtigkeit photographieren. Wie viel aber eine Photographie, das genaue, unbegrenzt haltbare Bild des im Spektrum beobachteten, wert ist, weifs jeder, der sich mit solchen Untersuchungen befafst hat.

W. N. Hartley[1]), eine Autorität auf dem Gebiete der Spektraluntersuchungen, schreibt in einer seiner jüngsten Arbeiten über Metallspektren: „The exact composition of even part of the spectrum of a metal will not be known until we have obtained photographs of it on a large scale." Dasselbe gilt von den Absorptionsspektren. Wie viel auch sonst in der Beschreibung der Absorptionsspektren geleistet worden ist, so hat doch aufser Soret meines Wissens Niemand die Photographie zu diesem Zwecke angewendet und auch Soret wandte sie nur für den blauen und ultravioletten Teil des Spektrums an.

Auf welche Weise es mir nun gelungen ist, die photographische Platte auch den gewöhnlichen Spektralbeobachtungen dienstbar zu machen und von welchem Erfolge diese Anwendungen für die Untersuchung des Absorptionsspektrums des Blutes begleitet ist, darüber mag Nachstehendes Auskunft geben. —

Apparate, Instrumente und Beobachtungs-Methoden.

Das Spektroskop, das mir für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stand, ist ein Instrument einfacher Konstruktion, hervorgegangen aus der Fabrik der Société genévoise pour la construction d'instruments de physique. Der in verticaler Richtung und um seine Axe bewegliche Tisch trägt ein leichtes Flintglasprisma A Figur 1. d. Tafel mit einem brechenden Winkel von 60°, ein Spaltrohr B, ein Skalenrohr E und ein mit Mikrometerschraube K horizontal verschiebbares Fernrohr C. Das Okular des letzteren ist mit einer Zahnradbewegung einzustellen. Die Kollimatorlinse und die Objektivlinse des Fernrohrs haben Brennweiten von je 17 cm mit 22 mm Öffnung. Der Spalt N ist durch eine Mikrometerschraube verstellbar und kann zum Zwecke der Aufnahme von mehreren Spektren auf derselben Platte durch einen vor demselben in vertikaler Richtung verschiebbaren Schieber, der einen $^1/_2$ mm hohen Einschnitt hat, successive abgedeckt werden. Fig. 2 d. Tafel zeigt

[1]) Proceed. of the Royal Society, Vol. III, Description of the instruments and processes employed in Photographing. Ultra violet spectra.

das Nähere dieser Einrichtung. Mit der Mikrometerschraube A wird die Spaltweite reguliert. Vor dem Spalt befindet sich der durch die Feder F auf die Schraube C gedrückte Schieber B. Die Mikrometerschraube C gestattet das beliebige Einstellen derselben. Die gemachte Verschiebung läfst sich mit Hilfe der Skala D bestimmen. Durch Abschrauben des, die Schraube C tragenden Bügels kann der Schieber leicht herausgenommen und durch andere, gröfsere Einschnitte tragende, ersetzt werden. Schieber letzterer Art wandte ich z. B. bei der Aufnahme von Metallspektren an. Ein herausgenommener Schieber ist im Aufrifs durch G, in der Seitenansicht durch H dargestellt.[1]) — Zum Schutze des Spaltes gegen Staub, Metalldämpfe etc. wird derselbe mit einem Deckel mit Glasplatte zugedeckt, die Bewegungen der Schrauben A und C sowie die Kontrollierung der letzteren sind dadurch nicht gehindert.

Das in horizontaler Richtung bewegliche und ausziehbare Skalenrohr enthält eine Skala von 1—270. Im Okular sind jedoch auf einmal nur 150 Skalenteile sichtbar. Die Zahl 50 stellte ich für vorliegende Arbeit auf die Natriumlinie (Wellenlänge 588 mill. mm.) ein. Der Wert der übrigen Skalenteile wurde durch Konstruktion einer Kurve mit Hilfe von Metall-Linien-Spektren bestimmt. Die Benützung der Frauenhofer'schen Linien zu diesem Zwecke war örtlicher Verhältnisse wegen gänzlich ausgeschlossen.

Die als Konstanten gewählten Metall-Linien sind:

	Wellenlänge:		Skalenteil:
Li	670,5	Huggins	31,5
Cd_1	643,7	Mascart	36,5
Zn	636,0	Huggins	38,0
Na	588,9	Thalén	50,0
Zn	574,1	Thalén	56,0
Cd_3	537,7	Mascart	66,5
	533,6	„	68,0
Cd_4	508,4	„	79,0
Zn	492,3	„	86,5
Cd_5	479,9	„	94,0
Cd_6	467,7	„	101,5
Cd_7	441,5	„	120,0
Luft	434,7	Lecoq de Boisbaudran	126,0
„	426,2	Plücker	135,0

[1]) Diese Vorrichtung liefs ich bei Herrn Mechaniker Pfister in Bern anfertigen.

Zur Erzeugung der Metallspektren diente mir ein von Herrn Dr. Rothen auf verdankenswerteste Weise zur Verfügung gestellter grofser Ruhmkorff, dessen Induktionsfunken eine Schlagweite bis zu 20 cm in der Luft aufweist. Die Pole der Induktionsspule wurden mit den beiden Belägen eines Kondensators verbunden und dieser hinwiederum mit den Elektroden des Entladers. Der Kondensator bestand aus sechs bis auf 3 cm vom Rande beiderseitig mit Stanniol belegten Hartgummiplatten, die in einem Abstand von 2 cm in vier Hartgummisäulen eingelassen waren. Die oberen Beläge waren unter sich verbunden, ebenso die unteren. Die zur Wirkung kommende Gesamtoberfläche betrug 11232 qcm. Bei einem Strom von ca. 8 Ampères, den eine Dynamomaschine lieferte, gab der Ruhmkorff pro Minute ca. 200 intensive, lichtstarke Funken von 5 mm Schlagweite. Die Elektroden bestanden aus 1 mm dicken vorn abgerundeten Metalldrähten, die dem Spalte parallel in einem Entlader befestigt waren. Diese Einrichtung zur Darstellung von Metallspektren ist, von Nebensächlichkeiten abgesehen, dieselbe wie sie W. W. Hartley[1]) zum Studium des ultravioletten Spektrums benutzte.

Als Lichtquelle für die direkten Beobachtungen diente zerstreutes Tageslicht oder eine gute Gasflamme. Zur Photographie der Spektren ist hingegen ein durchaus intensives Licht erforderlich. Da ich, wie schon erwähnt, von der Benutzung des direkten Sonnenlichtes Umgang nehmen mufste, probierte ich verschiedene andere Lichtquellen. Mit Gasflammen und Petrollampen lassen sich nach stundenlanger Exposition allerdings auch Photographien erhalten. Zur Untersuchung der Absorptionserscheinungen des Blutes ist aber eine lange Expositionszeit in den meisten Fällen unzulässig; denn das mit Gasen behandelte Blut ist unter Umständen einer raschen Zersetzung unterworfen, welche durch die mit der langen Belichtung verbundenen Erwärmung des Blutes vor dem Spalte noch beschleunigt wird. Etwas bessere Resultate wies die Bourbouzé'sche Platin-Gebläselampe auf. Sie erforderte zur Erzeugung einer hinreichend kräftigen Wirkung auf der Platte eine halbe Stunde. Da sie aber

[1]) Proceedings of the Royal society III. „Description of the instruments and processes employed in Photographing Ultra-violet spectra". Separatabdruck pag. 5.

sehr viel Wärme ausstrahlt, so ist sie zu besagtem Zwecke ebenfalls unbrauchbar. Diese Übelstände schien das elektrische Kohlenglühlicht nicht aufzuweisen. Ich unterzog dasselbe daher einer eingehenden Prüfung. Den nötigen elektrischen Strom lieferte mir eine Chromsäure-Batterie von 18 hintereinander geschalteten Elementen. Die Kohlen und Zinke der Batterie können mit einer Welle und daran befestigter Kette beliebig gehoben und gesenkt werden, so dafs die Batterie je nach der eingetauchten Oberfläche einen verschieden starken Strom geben kann. Die elektromotorische Kraft der ganzen Kette war bei frischer Füllung (10 Teile doppeltchromsaures Natron, 100 Teile Wasser, 15 Teile Schwefelsäure) 30 bis 31 Volt. Die in den Stromkreis eingeschaltete Glühlampe hatte einen Widerstand von 22 Ohm, so dafs trotz sehr lebhaften Glühens der Kohlenfaden nicht verbrennen konnte. Eine Umschaltvorrichtung gestattete, die Lampe vor dem Skalenrohr und die vor dem Spaltrohr beliebig zu benutzen. Bei einer Spaltöffnung von 0,3 mm Breite zeigte sich eine Beleuchtungszeit von 5 Min. genügend, um auf der Platte bis zum Skalenteile 32 das Bild scharf anzugeben. Die Skala erforderte eine Belichtung von blofs 30 Sek. Die richtige Lichtquelle schien hiermit gegeben zu sein. Eine der folgenden Aufnahmen mit vorgesetztem Blute und mit engerem Spalt jedoch lehrte mich eines Anderen. Ich bemerkte beim Photographieren, dafs die verschiedenen Spektren alle von eigentümlichen, dunklen Linien durchsetzt waren. Ich verfolgte diese Erscheinung und erhielt bei der nächsten Aufnahme mit engerem Spalte, aber ohne vorgesetztes Blut bei verschiedenen Beleuchtungszeiten dasselbe Resultat. Diese dunkeln Linien konnten daher nur von der Lichtquelle selbst herrühren. Die Entscheidung, welchem Dampfe dieses eigentümliche Linienspektrum angehört, lasse ich dahingestellt. Thatsache ist, dafs das Kohlenglühlicht zur Erzeugung eines kontinuirlichen Spektrums auf der photographischen Platte nicht verwendet werden kann. Mit blofsem Auge war es mir nicht möglich, helle Streifen im Spektrum wahrzunehmen. Es ist dies ein schlagender Beweis, wie überlegen die photographischen Spektralbeobachtungen sind und wie viel genauere Resultate durch sie erlangt werden können.

Nun untersuchte ich das Licht eines elektrisch glühenden Platindrahtes auf seine Brauchbarkeit zum Photographieren. Die

Batterie war zu diesem Zwecke ihrer zu geringen Konstanz wegen nicht geeignet. Ich benutzte daher eine sonst elektrolytischen Zwecken dienende Schuckert'sche Dynamomaschine, die durch einen $^3/_4$pferdigen Wassermotor in Bewegung gesetzt wurde. Nach zahlreichen Versuchen zeigte es sich, dafs zur Erzeugung eines hinreichend intensiven Lichtes ein Strom von $12^1{}_2$ Ampères für einen Platindraht von 8 cm Länge und 0.5 mm Dicke nötig ist. Ist der Strom stärker, so schmilzt der Draht ab, ist er schwächer, so glüht er nicht genügend. Den Platindraht wickelte ich auf einer 1 mm dicken Stricknadel zur engen Spirale auf. Hierbei mufs beachtet werden, dafs die einzelnen Windungen überall einen Abstand von 0.5 mm haben. Ist dieses nicht der Fall, so schmelzen einzelne Windungen leicht zusammen und der Draht glüht, des geringen Widerstandes wegen, nicht mehr genügend. Zum Befestigen der Drahtspirale parallel mit dem Spalt diente mir die Vorrichtung Fig. 3. d. Tafel. Die mit durchgehendem Einschnitte D versehene Ebonitplatte A trägt zwei Messingsäulen B und C. Diese sind mit den den Maschinenstrom aufnehmenden Messingstücken H und G verschraubt. Die obere Säule B ist fest und besitzt bei F eine vertikale Durchbohrung zur Aufnahme des Platindrahtes. Die untere Säule C kann durch die Mutter G losgeschraubt und dann beliebig auf und ab bewegt werden. Sie besitzt bis in ihre Mitte einen durchgehenden vertikalen Einschnitt K, der durch eine Schraube zugeklemmt werden kann und der das andere Ende des Platindrahtes aufnimmt. An der Lampe ist unten ein Eisenstab angebracht, mit welchem sie in irgend einem Stativ befestigt werden kann. Es ist notwendig, dafs die Messingsäulen eine gewisse Dicke haben, indem sonst durch weifsglühenden Draht die ihn tragenden Säulen sich zu stark erhitzen, was ein Erweichen und Verziehen des Hartgummi zur Folge hat. Die verwendeten Spiralen haben ca. 10—20 Stunden Brennzeit. Nach dieser Zeit wird die Oberfläche des Drahtes rissig und bekommt Sprünge, so dafs bei längerer Benutzung das Zusammenschmelzen desselben jeden Augenblick eintreten kann. Da das Platin nicht verloren geht und nur wenig an Wert verliert, so hat dieser Umstand keine Bedeutung. Ich machte mir eine Partie dieser Spiralen, wie sie L zeigt, vorrätig, so dafs ein abgeschmolzener Draht in höchstens einer Minute durch einen andern ersetzt werden

konnte. Mit Hülfe dieser Lampe, die mir unter allen Umständen ein kontinuirliches Spektrum gab, wurden sämtliche Photographieen aufgenommen. Die Belichtungszeit war gewöhnlich 10 Min., wurde aber unter Umständen bis auf 2 Stunden erhöht. Sie hängt natürlich wesentlich von der Vergröfserung ab, die das Spaltbild durch das Linsensystem erleidet. Die zu meinen Photographien angewandte Vergröfserung ist die zwölffache. Sie läfst sich durch Messen der Spalthöhe und Höhe des Spektrumbildes leicht bestimmen. Noch eine Schwierigkeit bereitete mir bei eben beschriebener Lampe der die Dynamomaschine treibende Motor. Er empfängt sein Speisewasser aus der städtischen Wasserleitung, unterliegt daher allen Schwankungen, denen der Wasserverbrauch einer solchen Leitung ausgesetzt ist. Es kam nun vor, dafs, wenn ich die Maschine in Thätigkeit gesetzt hatte und der Strom die richtige Stärke aufwies, dieselbe nach kürzerer oder längerer Zeit um $^1/_2$—1 Ampères vermindert oder vermehrt wurde, der Platindraht infolgedessen nicht mehr stark genug glühte oder aber abschmolz. Um ein daherrührendes allzuhäufiges Abschmelzen des Platindrahtes zu vermeiden, schaltete ich einen Regulator in den Stromkreis ein, der zu starke Ströme ausschlofs. Er beruht auf dem Prinzip, dafs bei zu starkem Strom ein Elektromagnet einen mit Feder nnd Schraube regulierbaren Anker anzieht und dieser den Strom unterbricht, bis er wieder die gewünschte Stärke hat. Ich konstruierte mir diesen Apparat aus einem unbrauchbar gewordenen Morse'schen Telegraphen-Apparate. Die Spulen des Elektromagneten aus dünnem Drahte, mufsten hierbei durch solche von 4 mm Dicke ersetzt werden.

Soviel mir bekannt ist, wurden zur Spektrum-Photographie immer nur eigens dazu konstruierte Apparate, die sogenannten Spektrographen benutzt. In ganz neuester Zeit werden auch Spektrumphotographien direkt mit auf Hohlspiegeln von grofsen Krümmungsradien eingravierten Interferenzgittern aufgenommen[1]). Da mir keines dieser Spezial-Instrumente zu Gebote stand, so versuchte ich mit einem gewöhnlichen Spektroskope und einer photographischen Kamera zum Ziele zu gelangen. Mit dem Spektralapparat, wie man ihn in den chemischen Laboratorien zu haben pflegt, lassen sich auf zwei

[1]) Photographisches Wochenblatt 1885 pag. 353—356.

Arten reelle Spaltbilder erhalten. Entweder entfernt man das Okular des Fernrohrs und reguliert die Entfernung des Bildes durch Ein- oder Ausschieben des Spaltes oder aber man beläfst das Okular im Fernrohre, zieht es soweit aus, bis das Bild des Objektivs vor den Fokus des Okulars kommt und stellt das verkehrte, vergröfserte reelle Bild mit dem Okularzahnrad ein. Ein photographisches Objektiv ist in beiden Fällen überflüssig. Auf die erste Art erhält man erst in grofser Entfernung von der Objektivlinse eine einigermafsen starke Vergröfserung. So brauchte man z. B. um die gleiche Vergröfserung zu haben, wie ich sie mit dem Okular anwandte, eine Entfernung von über 2 m. Hierdurch würde der Apparat bedeutend komplizierter, auch ist die Verschiebung des Spaltrohres umständlicher zu handhaben, als die des Okulars. Will man die photographische Platte selbst verschieben, so kann man zur Herstellung mehrerer Spektren über einander mit einer geringeren Vergröfserung oder auch ohne solche schon auskommen. Das Verschieben der Platte aber, das bei nicht ganz genauer, spezieller Konstruktion der Kamera, wie sie W. N. Hartley besafs, leicht zu Fehlern Veranlassung geben kann, ist mit der Anwendung des vertikal verschiebbaren Spaltes und der Okular-Vergröfserung umgangen.

Fig. 1 d. Tafel zeigt die Zusammenstellung des Apparates, wie ich ihn für vorliegende Untersuchung anwandte, E. ist die Kamera. Ich befestigte sie auf einem zwischen zwei Leisten in der Richtung der Axe der Kamera beweglichen Holzschlitten. Die beiden Leisten wurden direkt auf einen Tisch aufgeschraubt. Auf einem benachbarten Tische, der mit dem die Kamera tragenden fest verbunden ist, steht das Spektroskop. Das Okular D befindet sich in der Mitte der Öffnung der Kamera. Einen luftdichten Verschlufs zwischen Okular und Kamera, der die Bewegung des ersteren gestattet, erzielte ich mit der Sammetkappe A. Das Okular D habe ich in der Zeichnung der Einfachheit halber nur mit einer Linse bezeichnet, während es in Wirklichkeit zwei besitzt. Das von der Platinlampe P. ausgestrahlte Licht geht durch die mit der Blutlösung gefüllte Zelle M, tritt durch den Spalt N in das Spektroskop ein, und wird durch das Prisma A dispergiert. Die in verschiedene Farben zerlegten Lichtbüschel werden durch die Objektlinse innerhalb der doppelten und aufserhalb der einfachen Brennweite des Okulars zu einem

reellen auf der vom Kassettenschieber R entblöfsten, 22 cm entfernten photographischen Platte F als reelles, umgekehrtes, vergröfsertes Bild projiziert.

Die von der Lampe L durch das Skalenrohr S auf die Prismenfläche fallenden Strahlen erleiden im Fernrohr dieselbe Brechung und erzeugen auf der Platte ein entsprechendes Bild. Es ist selbstverständlich, dafs durch Ein- und Ausschieben der Kamera mit der Kurbel J und gleichzeitiger Veränderung der Okularstellung mit der Zahnradschraube H, die Bildgröfse sich beliebig verändern läfst. Mit der Vergröfserung ändert sich natürlich die Belichtungszeit. Die hier gemachten Angaben beziehen sich alle auf eine 12fache Vergröfserung. Diese Art der Anwendung des gewöhnlichen Spektroskopes zum Photographieren entspricht natürlich nicht den Anforderungen, die man an einen eigens zu diesem Zwecke konstruierten Apparat, an einen Spektographen, stellen kann. Hingegen ist der Apparat zum Studium der Absorptionserscheinungen vollkommen genügend und leistet für die grofse Einfachheit ganz Gediegenes. Zur Aufnahme der verschiedenen Blutverdünnungen diente mir in den meisten Fällen eine Quarzzelle, deren planparallele Platten einen Abstand von 5 mm haben. Für die Beobachtungen mit bloßen Augen gebrauchte ich auch öfters Glasgefäfse mit Wandabständen bis zu 5 cm.

Zur Photographie des sichtbaren Spektrums untersuchte ich zwei Arten sensibilisierterTrockenplatten. Die erstere Art, die sogenannten „Orthochromatischen Trockenplatten“ von der Firma F. Weisbrod&Cie. in Frankfurt a. M. erwiesen sich ihrer für die gelben und roten Spektrumteile geringen Empfindlichkeit wegen als untauglich. Zur Photographie von farbigen Objekten mögen sie schon bessere Leistungen aufweisen als die gewöhnlichen Trockenplatten, die für grün nur noch schwach empfindlich sind. Die Resultate, die ich mit den Vogel'schen Azalinplatten erhielt, waren derart, dafs sie mich bewogen, sie für vorliegende Arbeit ausschliefslich zu benutzen. Es sind Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten, die entweder in der Lösung eines Farbstoffes, Azalin genannt, gebadet worden sind, oder denen dieser Farbstoff bereits in der Emulsion zugesetzt worden ist. Bei einer Belichtungszeit von 10 Minuten und einer Spaltweite von 0,2 mm zeigen diese Azalinplatten

eine Lichtwirkung bis zur Wellenlänge 650. Bei zweistündiger Belichtung steigt die Empfindlichkeit bis zur Wellenlänge 680—690, so dafs es z. B. möglich wurde, das Schwefelwasserstoffband im Rot photographisch darzustellen. Etwas störend ist die weniger grofse Empfindlichkeit der Azalinplatten für Licht von den Wellenlängen 420—490. Versuche, diesen Übelstand durch vorgesetzte grüne Gläser zu beseitigen, waren ohne Erfolg. Als Entwickler für diese Platten diente mir der gewöhnliche Eisenoxalat-Entwickler bestehend aus:

I. 100 g neutralem oxalsaurem Kali
400 g Wasser
II. 30 g Eisenvitriol
100 g Wasser.
3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Zum Gebrauche mischt man 4 Teile Lösung I und 1 Teil Lösung II. Im Übrigen sind die photographischen Operationen dieselben, wie bei den gewöhnlichen Trockenplatten, nur mufs das Einlegen der Platten in die Cassetten und das Entwickeln in einem absolut finsteren Raume vorgenommen werden. Geschieht das nicht, so zeigen dieselben auch bei nur geringer Belichtung durch die rote Laterne oft einen Schleier.

Die Messungen über die Orte der Absorptionsbanden wurden an den Negativen ausgeführt. Die Positivpapiere sind zu diesem Zwecke untauglich, da sie beim Trocknen alle ein Zusammenziehen, das bis zu 10 Proz. betragen kann, aufweisen.

An dieser Stelle erlaube ich mir noch meiner unmafsgeblichen Meinung über die Untersuchung von spektroskopischen Absorptionserscheinungen Raum zu geben. Ich halte nämlich dafür, dafs es beim Studium der Absorptionsspektren von unvergleichlich gröfserem Werte ist, die Vergleichsobjekte direkt neben einander stellen zu können, als sie immer zuerst auf eine Skala und von dieser wieder auf das Spektrum beziehen zu müssen, wodurch immer die Möglichkeit zweier Ablesungsfehler gegeben ist. Das an vielen Spektroskopen angebrachte, kleine Vergleichs-Prisma gestattet das allerdings auch, aber die beiden Spektren entstehen nicht unter den ganz gleichen Verhältnissen und zudem wird die Beobachtung hier noch in gröfserem Mafse durch die dem menschlichen Auge anhängenden

Mängel (Kontrastwirkung, Irradiation, Nachbilder) beeinflufst. Alle diese Fehler werden durch die angewandte Methode der Photographie umgangen. Die Spektren entstehen, geringe Schwankungen im Gange des Motors abgerechnet, genau unter den gleichen Verhältnissen und werden von der photographischen Platte mit absoluter Treue reproduziert. Ich möchte daher zu allen einläfslichen Untersuchungen von Absorptionserscheinungen auch im sichtbaren Spektrum die Projizierung der Vergleichsobjekte nebeneinander auf's Wärmste empfehlen.

Absorptionsspektrum des Blutes.

Wird arterielles oder mit Luft geschütteltes defibriniertes Venenblut in einem Glasbehälter mit planparallelen Seitenflächen vor den Spalt des Spektroskopes gebracht, so hat man je nach der Verdünnung oder der Dicke der vorgesetzten Schicht, ein verschieden abgeändertes Spektrumbild vor sich. Konzentrierte Blutlösungen in dünner Schicht und verdünntere Lösungen in dicker Schicht verhalten sich, wie Valentin[1]) gezeigt hat, spektroskopisch aequivalent. Gestützt auf diese Thatsache benutzte ich für die photographischen Beobachtungen immer dieselbe Schichtdicke und liefs blofs den Verdünnungsgrad varieren. Die von Valentin erhaltenen Resultate über das spektroskopische Verhalten des mit Luft geschüttelten Blutes oder seiner wässerigen Verdünnungen kann ich im Allgemeinen bestätigen. Die Angabe jedoch, dafs das zweite, zwischen 570 und 530 gelegene Absorptionsband bei stärkerer Verdünnung seinen Bezirk blofs an der gegen violett hin gelegenen Seite ändert, ist unrichtig. Die Absorption im äufsersten Blau und Violett konnte von Valentin auch bei Anwendung von Magnesiumlicht und dem Soret-schen fluoreszierenden Okular nur in verhältnismäfsig seltenen Fällen wahrgenommen werden. Wie die aufgenommenen Photographieen zeigen, ist diese Absorption im Violetten nicht nur gleichzeitig mit den andern Blutbändern immer vorhanden, sondern sie existiert auch noch, wenn sowohl das menschliche Auge, als die photographische Platte die beiden Absorptionsstreifen zwischen 588 und 530 nicht mehr nachweisen können. — Dieses Absorptionsband wurde 1887

[1]) Zeitschrift für Biologie Bd. XVIII pag 210.

von Soret[1]) mit Hilfe des fluoreszierenden Okulars und eines optischen Systems aus Quarz entdeckt und in einer später erschienenen Abhandlung[2]) genauer beschrieben. Zu dieser Untersuchung wandte L. Soret ebenfalls die Photographie an. Ihm gebührt meines Wissens das Verdienst, die Photographie zum Studium der Absorptionserscheinungen des Blutes zuerst angewandt zu haben. Da dieses dritte, mit seiner Mitte bei h. Wellenlänge 410 gelegene Band zum Teil schon im Ultravioletten liegt, so sehe ich bei vorliegender Arbeit von einem näheren Eingehen auf dasselbe ab.

Nimmt man frisches, defibriniertes Blut und bringt es in 5 mm dicker Schicht in verschiedener Verdünnung zwischen Lichtquelle und Spalt, so wird das Spektrum folgendermafsen abgeändert. Unverdünntes Blut läfst absolut kein Licht durch. Eine Verdünnung von 1 : 10 läfst Rot und Spuren von Orange, Gelb und Blau durch. Bei stärkerer Verdünnung erscheint ein dunkles Band von circa 594—510, das sich bei noch weitergehender Verdünnung in zwei getrennte Absorptionsbänder auflöst. Bei einer Verdünnung von 1 : 200 zeigen diese Bänder, sowie die Absorption im Violett und Blau folgende Bezirke: erstes Band 588—570, zweites Band 561—530, die Absorption vom violetten Ende her erstreckt sich bis 440. Dieses ist das eigentliche Absorptionsspektrum des Blutes. Genaue Grenzen sind unmöglich anzugeben — auch wieder ein Umstand, der zu Gunsten des direkten Vergleichs der Spektren spricht. Geht man mit der Verdünnung noch weiter, so werden die Bänder schwächer und nehmen von beiden Seiten ab, bis bei Verdünnungen von 1 : 800—1000 nur noch durch die photographische Platte die Absorption im Violett wahrzunehmen ist. Vergröfsert man die Schichtdicke dieser Lösung, so hat man augenblicklich die beiden Absorptionsstreifen wieder vor sich. Der spektroskopische Nachweis des Blutes in medizinisch-gerichtlichen Fällen, bei welchen eine genaue, jede Täuschung ausschliefsende Fixirung des Geschehenen von allergröfstem Werte ist, gewinnt durch die Anwendung der Photographie, die dem Forscher zudem zur Untersuchung gewisser Teile des Spektrums unentbehrlich ist, bedeutend an Wert. Eine Auf-

[1]) Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période tome 61 No. 243 pag. 347.

[2]) Comptes rendus, 97 pag. 1269.

nahme, die ich in dieser Richtung mit einem 10 Jahre alten, auf Leinwand eingetrockneten Blute machte, sei hier erwähnt. Das Blut wurde durch Digerieren mit Wasser in Lösung übergeführt. Die filtrierte, ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit zeigte, vor dem Spektroskop betrachtet, auch in 3 cm dicker Schicht keine Absorptionsbänder. Im Violetten war eine Verdunkelung kaum wahrzunehmen. Meine Photographien zeigten, dafs die Absorption im Violetten, trotz Fehlens der übrigen Bänder, vorhanden ist, und zwar in gleichem Mafse wie bei einer Blutverdünnung von 1 : 200.

Spektroskopisches Verhalten des Blutes nach Aufnahme schädlicher Gase.

1. Kohlenoxyd.

Claude Bernard[1]) erkannte schon im Jahre 1857 die eigentümliche Wirkung des Kohlenoxydgases auf das Blut. Zu gleicher Zeit beschäftigte sich auch ein schlesischer Arzt Dr. Wolff[2]) mit diesem Gegenstand. Auf die Mitteilungen Wolff's stellte Hoppe-Seyler weitere Versuche an und fand, dafs venöses und arterielles Blut gleichmäfsig durch Kohlenoxyd kirschrot gefärbt werden, so dafs man sie an der Farbe nicht von einander unterscheiden kann. Die eigentümliche hellrote Farbe solchen Kohlenoxydblutes wurde durch Schütteln mit atmosphärischer Luft oder Durchleiten von Kohlensäure und Sauerstoff nicht verändert. Auch konstatierte er das in jeder Beziehung resistentere Verhalten desselben. Der von Claude Bernard schon ausgesprochene aber nicht bewiesene Satz, dafs Kohlenoxyd den Blutsauerstoff austreibt und ihn durch ein gleiches Volumen Kohlenoxyd ersetzt, wurde von Lothar Meyer[3]) 1858 wirklich festgestellt. Nach Entdeckung des Absorptionsspektrums des Blutes durch Hoppe-Seyler im Jahre 1862, wurde gleich auch Kohlenoxydblut spektroskopisch geprüft und von obigem Forscher eine leichte Verschiebung der Blutbänder im sichtbaren Spektrum

---

[1]) Claude Bernard, Leçons sur les effets des substances médicamenteuses 1857 pag. 157.

[2]) Archiv f. pathol. Anat. u. physiolog. u. klin. Medizin Bd. 11, S. 288. 1857.

[3]) Zeitschrift für analytische Chemie von Fresenius, Wiesbaden 1864. pag. 437.

nach dem violetten Ende hin konstatiert. Während Preyer[1]), Fumouze[2]) und Rollet[3]) der Ansicht von Hoppe über die Verschiebung der Blutbänder durch Kohlenoxyd beipflichten, schränken Weyl und Anrep[4]) dieselbe dahin ein, dafs selbst Geübtere eine Vergiftung durch Kohlenoxyd nach der Beurteilung der Lage der Absorptionsbänder nicht zu erkennen vermögen. Soret[5]) konstatiert mit Hülfe der Photographie eine leichte Verschiebung des zwischen den Fraunhofer'schen Linien G und H gelegenen Bandes. Dem gegenüber stellt Valentin[6]) in seiner Arbeit vom Jahre 1883, jede Verschiebung der Blutbänder durch Kohlenoxyd in Abrede. Um diese verschiedenen Angaben zu kontrolieren, ist das „Auge der Wissenschaft", wie die photographische Platte genannt worden ist, ein unschätzbares Hilfsmittel. Wie meine Photographien zeigten, ist eine Verschiebung der Blutbänder durch Kohlenoxyd in Wirklichkeit vorhanden. In einer Verdünnung 1 : 200 ist der Anfangsrand des ersten Haemoglobinbandes 588, des zweiten 561 der Anfangsrand des ersten Kohlenoxydhaemoglobinbandes 582—580, des zweiten 554—552. Die Verschiebung ist, wie man sieht, gering, kann aber auf der Positiv-Photographie und noch besser auf dem Negativ gut wahrgenommen werden. Abgesehen davon, dafs sich das Kohlenoxydblut schon in seinem äufseren Ansehen durch seine mehr kirschrote Farbe und seine längere Haltbarkeit von dem gewöhnlichen Oxyhaemoglobinblute unterscheidet, zeigen sich die Absorptionsbänder viel resistenter gegen Reduktionsmittel. Das von Navrocki[7]) empfohlene weinsaure Zinnoxydul, Ammoniak, Schwefelnatrium, Schwefelammonium, Cyankalium verändern die Absorptionsbänder des Kohlenoxydblutes, in mäfsiger Menge zugesetzt, auch bei

---

[1]) W. Prager. Die Blutkrystalle. Jena, 1871. pag. 140.
[2]) Fumouze. Les spectres d'absorption du sang. Thèse. Paris 1871. pag. 62.
[3]) Rollet, Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période tome 57 (1876).
[4]) Th. Weyl & B. v. Anrep in Dubois' Archiv. Leipzig 1880. pag. 240.
[5]) Comptes rendus 97. pag. 1269
[6]) Zeitschrift für Biologie Bd. XVIII. pag. 200.
[7]) Centralblatt für die medizinischen Wissenschaften. 1867. No. 12. pag. 177.

mehrstündigem Stehen nicht, während sie im gewöhnlichen Blute das sogenannte Stockes'sche[1]) Reduktionsband hervorrufen.

Der Nachweis der so häufigen Kohlenoxydvergiftungen ist, wie Jäderholm[2]) an der Hand wirklicher Vergiftungsfälle dargethan hat, nicht so einfach, wie es auf den ersten Blick erscheinen mag. Die bis anhin verbreitete Ansicht, dafs das Blut von durch Kohlenoxyd Getöteten eine hochrote Farbe habe und flüssig bleibe, bestätigt sich in vielen Fällen nicht. Jäderholm fand in ebenso vielen Leichen, welche nachweislich diesen Tod erlitten hatten, dunkelrotes und geronnenes Blut wie hellrotes und flüssiges Blut. Es rührt dies vielleicht zum Teil daher, dafs, wie Wolff[3]) mitgeteilt hat, nach zweifelloser Kohlenoxydvergiftung das Kohlenoxyd im Blute durch Sauerstoff wieder verdrängt oder wahrscheinlicher zu Kohlensäure oxydiert sein könne, wenn der Vergiftete nicht bis zum Tode in der kohlenoxydhaltigen Luft sich aufgehalten, sondern nach der Vergiftung noch reine Luft eingeatmet hat. Der Tod könne trotzdem durch stets auftretende Hyperämie und Oedem im Gehirn und Lunge noch eingetreten sein. Wesch[4]), der mit Tieren diesbezügliche Versuche anstellte, giebt an, dafs bei denselben Kohlenoxyd trotz intensiver Vergiftung nicht mehr nachzuweisen ist, wenn sie nachher nur 15 Minuten in frischer Luft sich bewegt haben. Zum spektroskopischen Nachweise von Kohlenoxydvergiftungen wandte Jäderholm mit dem kleinen, total reflektierenden Prisma hergestellte Vergleichsspektren, das Verhalten des Kohlenoxydblutes zu einer lakalischen Lösung von weinsaurem Eisenoxydul und andern Reduktionsmitteln, sowie das mit der Hoppe-Seyler'schen Natronprobe hergestellte Kohlenoxydhaematinspektrum an. Wird nämlich defibriniertes Blut mit dem einfachen bis doppelten Volumen Ätznatronlauge, spez. Gew. 1,33, versetzt, so erhält man nach dem Umschütteln eine schwarze, schleimige Masse, welche in dünnen Schichten grün-braun erscheint; Kohlenoxydblut dagegen giebt mit seinem Volumen Ätznatronlauge geschüttelt, eine feste, geronnene, rote Masse, welche in

[1]) Phil. Mag. 1864, 28, pag. 391—400.

[2]) Dr. med. Axel-Jäderholm, Die gerichtlich-medizinische Diagnose der Kohlenoxydvergiftung. Berlin 1876. Verlag von J. Springer.

[3]) Repertorium der analytischen Chemie No. 6, III. Jahrgang, März 1883.

[4]) Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medizin, 1876, Okt.

dünnen Schichten auf Porzellan ausgebreitet, ein zinnoberrotes Aussehen hat. Der Unterschied schwindet nicht beim Stehen, die Farbe wird nur dunkler. Erst Jäderholm hat die Ursache dieser charakteristischen Reaktionen erklärt. Während bei reinem Blute sich braun-grünes Oxyhaematin bildet, entsteht bei kohlenoxydhaltigem Blute das Kohlenoxydhaematin. Beide Körper sind in Natronlauge unlöslich und lassen sich darin lange unverändert aufbewahren, bei Wasserzusatz gehen sie in Lösung. Diese wässerige Lösung ist weniger lange haltbar. Nach Jäderholm zeigt Kohlenoxydhaematin ein Absorptionsspektrum, das sich von demjenigen des Oxyhaematins und des Haematins unterscheidet. Auch hat das Oxyhaematin nur einen, das Kohlenoxydhaematin dagegen zwei Streifen, welche sich von den beiden Streifen des reduzierten Haematins durch starke Verschiebung nach dem roten Ende zu charakterisieren. Es war mir nicht möglich, diese gegen Rot zu verschobenen Absorptionsbänder des Kohlenoxydhaematins zu bekommen. Trotz vieler Versuche erhielt ich immer wieder das ursprüngliche Kohlenoxydhaemoglobinspektrum. Da das Blut, wie schon erwähnt, bei Fällen von Kohlenoxydvergiftungen stets ein Gemisch von Kohlenoxydhaemoglobin und Oxyhaemoglobin aufweist, so wird man auch bei der Hoppe-Seyler'schen Natronprobe immer Kohlenoxydhaematin und Oxyhaematin gemischt bekommen. Dem entsprechend verhalten sich auch die Absorptionsspektren. Man erhält daher nach Jäderholm in Vergiftungsfällen meistens Absorptionsspektren, die bei direkter Prüfung aus den Spektrumsbildern des Oxyhaemoglobins und des Kohlenoxydhaemoglobins, und, bei Anwendung der Natronprobe, aus denjenigen des Oxyhaematins und des Kohlenoxydhaematins kombinirt sind. Zusammengesetzte Absorptionsbänder dieser Art weisen an den übereinandergreifenden Stellen eine bedeutend stärkere Verdunkelung auf. — Kohlenoxydblut, in offenen Gefäfsen sich selbst überlassen, verliert seinen Kohlenoxydgehalt allmählich, während es nach C. H. Wolff[1]) bei Ausschlufs der Luft, auch ohne Zusatz von Borax, der zum Konservieren empfohlen worden ist, denselben Jahre lang behält (Beobachtungszeit drei Jahre). Soll daher das Blut, z. B. von einem gerichtlichen Falle herrührend, aufbewahrt

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1884, pag. 118.

werden, so zieht man es in bis an den Rand gefüllte Flaschen ab und verschliefst diese möglichst gut. Obschon das Blut in einer Leiche vor direktem Luftzutritt geschützt ist, so wird man doch gut thun, derselben das zur Untersuchung nötige Quantum Blut sobald als möglich zu entnehmen; denn das Kohlenoxydblut vermag den im Leichnam bald nach dem Tode eintretenden chemischen Umsetzungen und Zersetzungen der verschiedensten Art nicht lange Stand zu halten. — Ein höchst interessantes Verhalten, das die von v. Fehling[1]) gemachte Angabe, wonach das Kohlenoxydhaemoglobin nicht mehr in Oxyhaemoglobin überführbar ist, wiederlegt, zeigt das Kohlenoxydblut zu Wasserstoffsuperoxyd. Wie schon Dybkowsky[2]) bei Bestimmung des vom Haemoglobin lose gebundenen Sauerstoffes gezeigt hat, spaltet sich aus Kohlenoxydhaemoglobin bei Gegenwart von freiem Sauerstoff sehr leicht Kohlensäure ab. Gestützt hierauf brachte ich zu einer Lösung von Kohlenoxydblut einige Tropfen eines dreiprozentigen Wasserstoffsuperoxydes. Unter Aufschäumen der Mischung war nach kurzer Zeit die Farbe des Kohlenoxydblutes in die des Oxyhaemoglobinblutes übergegangen. Das spektroskopische Bild dieses mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Kohlenoxydblutes stimmte mit dem des gewöhnlichen Blutes überein. Das auf diese Weise behandelte Blut kann durch Kohlenoxyd wieder in Kohlenoxydblut und durch Wasserstoffsuperoxyd wieder in Oxyhaemoglobinblut zurückgeführt werden. Diese Umwandlungen lassen sich beliebig oft wiederholen. Es ist dies eine für Kohlenoxydblut charakteristische Reaktion, die sowohl dem gerichtlichen Chemiker in forensischen Fällen, als auch dem chemischen Analytiker bei dem Nachweis von Kohlenoxyd willkommen sein dürfte. Diese Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxydes legt den Gedanken einer therapeutischen Verwendung desselben in Fällen von Kohlenoxydvergiftungen nahe. Da die Reaktion jedoch mit ziemlich starker Gasentwickelung verbunden ist, so müfste wohl von einer direkten Injektion abgesehen werden. Besteht das hierbei entwickelte Gas ganz oder zum Teil aus Kohlensäure und rührt diese Kohlensäure nur von dem oxydierten Kohlenoxyd her, so wären die Thatsachen zur Ausbildung einer Methode des quantitativen Kohlenoxydnach-

[1]) Handwörterbuch der Chemie 1875, II. pag. 110.
[2]) W. Preyer. Die Blutkrystalle 5, S. 141.

weises im Blute gegeben. Bekanntlich hat Natriumsuperoxyd (Na_2O_2) die Eigenschaft, Kohlensäure nnd Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlensaurem Natron begierig aufzunehmen. Dies veranlafste mich, sein Verhalten zum Kohlenoxydblute ebenfalls einer Prüfung zu unterwerfen. Ich stellte mir das Natriumsuperoxyd nach dem Verfahren von Harcourt[1]) dar. Ein Tropfen einer ganz frisch bereiteten wässrigen Lösung dieses Natriumsuperoxydes zu 50 cm $3^1/_2$proz. Kohlenoxydblutlösung gebracht, verwandelte die Farbe der letzteren sofort unter Aufschäumen in eine schwach gelbliche. Der gleiche Versuch in verschiedenen anderen Verhältnissen wiederholt, gab immer dasselbe Resultat. Diese gelbliche Flüssigkeit wurde durch durchgeleitetes Kohlenoxyd nicht verändert und zeigte vor dem Spektroskop nur noch eine Absorption im Blau. Es scheint somit, dafs das Natriumsuperoxyd die Blutkörperchen direkt zerstört, ohne vorher das von ihnen festgehaltene Kohlenoxyd zu oxydieren und zu binden. Eigenthümlicher Weise zeigt sich das mit dem Wasserstoffsuperoxyd so nahe verwandte Ozon ohne Einfluſs auf Kohlenoxydblut. Eine einprozentige Kohlenoxydblutlösung erwies sich nach halbstündigem Durchleiten eines ozonisirten Luftstromes als unverändert. Eine andere Probe, bei der ich das Ozon eine Stunde lang einwirken liefs, und zum Schlusse die Kohlenoxydblutlösung noch auf 40^0 C erwärmte, hatte auch keinen Erfolg.

Aus dem Angeführten geht hervor, dafs der spektroskopische Nachweis von Kohlenoxydvergiftungen, Fälle mit äufserst ungünstigen Verhältnissen abgerechnet, nicht nur möglich ist, sondern dafs er bis jetzt, im Verein mit den anderen angeführten Proben, dem Gerichtschemiker den einzigen Schlüssel in die Hand giebt, eine solche zu bestimmen.

2. Leuchtgas.

Hoppe-Seyler erkannte gleich nach dem Bekanntwerden des Kohlenoxydblutes, dafs Leuchtgas bei längerem Durchleiten durch Blut in demselben die gleichen Veränderungen bewirkt, wie Kohlenoxydgas. Dieses Verhalten bietet nichts merkwürdiges, wenn man in Betracht zieht, dafs die unter dem Namen Leuchtgas zusammengefafsten Gasgemische je nach ihrer Bereitung aus Steinkohlen,

[1]) Journal of the Chemical Society 14, 276.

Holz, Harz, Öl, Mineralöl etc. 4—40 Proz. Kohlenoxyd[1]) enthalten. Zudem ist Kohlenoxyd dasjenige unter den vielen im Leuchtgas enthaltenen Gasen, das mit dem Blut-Haemoglobin die stabilste Verbindung eingeht. Versuche, die ich über das Verhalten des Blutes nach Aufnahme von Leuchtgas, angestellt habe, lieferten spektroskopisch durchweg dieselben Resultate wie die mit Kohlenoxyd gemachten.

3. Kohlensäure.

Dieses Gas verhält sich, wie schon Virchow[2]) und Stockes[3]) gezeigt haben, je nach der Dauer der Einwirkung auf das Blut verschieden. Ein viertelstündiges Einleiten der Kohlensäure in das Blut oder seine wässerige Lösung erzeugte, wie meine Photographien zeigten, keinerlei Veränderung im Absorptionsspektrum des Blutes. Bei fünfstündiger Einwirkung hingegen sah ich in 1 cm dicker Schicht und einprozentiger Lösung das von den beiden genannten Forschern angegebene Band im Rot bei Wellenlänge 646—626 erscheinen. Es war mir unmöglich, nach fünfstündigen Einleiten von Kohlensäure in eine halbprozentige Blutlösung das von Stockes und Virchow beobachtete Verschwinden der beiden Oxyhaemoglobinstreifen wahrzunehmen.

4. Schwefelwasserstoff.

Wirkt Schwefelwasserstoff in nur geringer Quantität auf Oxyhaemoglobinblut ein, so ändert sich die hochrote Farbe desselben sofort in eine schmutzigbraune bis grüne um. Verdünnt man dieses Blut mit Wasser, so zeigt es aufser den beiden Oxyhaemoglobin streifen das schon von Hoppe[4]) erkannte, dem Schwefelwasserstoff angehörende Absorptionsband im Rot. Nach der an der Photographie angestellten Messung sind die Grenzen desselben annähernd 632—620, eher aber geringer als gröfser. Valentin[5]) scheint hier durch das Auge getäuscht worden zu sein; denn er giebt für Schwefelwasserstoffblut in einer Verdünnung von 1:120 die Grenzen für dieses Band

[1]) R. v. Wagner, Handbuch der chemischen Technologie 1886 pag. 927–969.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie von Fresenius, Wiesbaden 1864 pag. 433.

[3]) Phil. Magaz. 1864 Nov. pag. 391.

[4]) Virchow's Archiv für pathol. Anat. Bd. XXIII 1862 pag. 448.

[5]) Zeitschrift f. Biologie Bd. XVIII pag. 205.

im Rot von 642—610 an. Auf der mitphotographierten Skala entspräche dies den Skalenteilen 37—45. Die Photographie wurde mit einer Verdünnung von 1:25 aufgenommen. Wie ich ersah, entspricht das Schwefelwasserstoffband, wie es die Photographie giebt, hochgegriffen den Skalenteilen $39^1/_2$—$42^1/_2$. Hieraus geht unwiderleglich hervor, dafs die von Valentin angegebenen Grenzen zu grofs sind.

Bei stärkerer Verdünnung dieses nur mit wenig Schwefelwasserstoff behandelten Blutes verschwindet das Absorptionsband im Rot zuerst und erst nachher die Oxyhaemoglobinstreifen. Bei längerem Durchleiten des Gases werden die beiden Streifen immer schwächer und gehen schliefslich in ein verwaschenes Absorptionsband über, das sich auch durch Schütteln der Lösung mit Luft nicht mehr in die Oxyhaemoglobinstreifen überführen läfst. Das Absorptionsband 632—620 im Rot bleibt. Dieses Band ist sehr konstant und läfst sich weder durch Sauerstoff noch durch Kohlenoxyd zum Verschwinden bringen.[1]) In verschlossenen Gefäfsen erhält es sich länger, als an freier Luft. Schwefelwasserstoffblut, mit einer geringen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt, zeigt keine Veränderung, mit mehr wird es entfärbt und zeigt blos noch Absorption im Violetten.

Da das bei einer Vergiftung durch Schwefelwasserstoff in den Lungen zur Wirkung kommende Gas immer mit Luft gemengt ist, so sei die Thatsache,[2]) dafs bei der tödtlichen Wirkung des Schwefelwasserstoffes auf den Organismus die Gegenwart von Sauerstoff die „conditio sine qua non“ ist, hier nur erwähnt.

5. Selenwasserstoff.

Das Verhalten des Blutes nach Aufnahme dieses auch sehr giftigen Gases ist, soviel mir bekannt, noch nicht spektroskopisch untersucht worden. Die Einwirkung des Selenwasserstoffs auf Oxyhaemoglobinblut ist von der des Schwefelwasserstoffs durchaus verschieden. Selenwasserstoff in eine halbprozentige Blutlösung eingeleitet, veränderte deren Farbe nicht wesentlich. Eine etwas

[1]) Lewin, Lehrbuch der Toxicologie, Leipzig, 1885, pag. 22.
[2]) Hoppe-Seyler, Centralblatt für die medizinischen Wissenschaften, 1863, pag. 433.

dunklere rote Nüance schien sich bemerkbar zu machen. Vor dem Spektroskop betrachtet, sind die beiden Oxyhaemoglobinstreifen nicht mehr sichtbar. An ihre Stelle tritt ein verwaschenes Absorptionsband von ca. 600—540. Die Absorptionen des Blau und Violett sind etwas stärker als bei gewöhnlichem Blute. Schütteln der Lösung des Selenwasserstoffblutes mit Luft, läfst die Oxyhaemoglobin-Blutbänder nicht mehr entstehen. Wird eine mit Selenwasserstoff behandelte Blutlösung in verschlossenem Gefäfs stehen gelassen, so scheidet sich ein braunroter Körper ab. Die überstehende Flüssigkeit bleibt rotbraun und klar, wird sie aber mit Luft geschüttelt, so trübt sie sich stark. Diese trübe Lösung absorbiert auch in grofser Verdünnung das ganze Spektrum, mit Ausnahme eines Teils des Rots, vollständig. Wurde die rotbraun gefärbte Blutlösung mit einer genügenden Menge Luft geschüttelt, so zeigte sie sich, nachdem sich der die Trübung verursachende Körper abgesetzt hatte, farblos,

6. Tellurwasserstoff.

Eine mit Tellurwasserstoff behandelte Blutlösung verhielt sich spektroskopisch ganz indifferent. Wie mir meine Photographie zeigte, sind die Blutbänder an den gewöhnlichen Orten und in den normalen Breiten zu sehen. Spezifische Absorptionserscheinungen im übrigen sichtbaren Teil des Spektrums konnte ich ebenfalls nicht wahrnehmen.

7. Arsenwasserstoff,

Das gefährliche Arsenwasserstoffgas, dem schon eine gröfsere Anzahl von Chemikern zum Opfer gefallen sind, weist, wie Neubauer[1]) dargethan hat, bei kurzer Einwirkung auf Blut keine charakteristischen Absorptionsstreifen auf. Wie meine Photographien darthun, zeigt eine während drei Minuten mit Arsenwasserstoff behandelte Blutlösung die Oxyhaemoglobinblutbänder an den gleichen Orten. Ebenso sind die übrigen Absorptionserscheinungen im sichtbaren Spektrum dieselben, wie bei dem gewöhnlichen Blute. Das Verhalten der beiden Blutbänder im hellsten Teile des Spektrums gegen Wasserstoffsuperoxyd, ozonisierte Luft, Kohlenoxyd und Zinnoxydul

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie, 1868, pag. 228.

ist dasselbe, wie beim Oxyhaemoglobinblute. Valentin[1]) sah bei einem unverdünnten Blute, das längere Zeit mit Arsenwasserstoff behandelt worden war, ein Absorptionsband von 590—535—510. Dieses Band stimmt mit dem Stockes'schen Reduktionsband überein. Hierbei nimmt das Blut eine ockerbraune Farbe an, die weder durch die Wasserverdünnung noch durch Schütteln mit Luft verändert wird. Ebenso lassen sich die beiden Oxyhaemoglobinstreifen dadurch nicht mehr zum Vorschein bringen.

Meines Wissens sind Koschlakoff und Bogomoloff[2]) die ersten, die auf dieses Reduktionsband aufmerksam gemacht haben. Aufser diesem Bande bemerkte ich bei schwacher Verdünnung noch ein zweites, schwaches, aber immerhin deutliches Absorptionsband im Rot von 642—622. Da dasselbe erst in dickerer Schicht oder gröfserer Konzentration der Flüssigkeit sichtbar wird, so war es mir nicht möglich, dasselbe photographisch darzustellen.

8. Antimonwasserstoff.

Eine Oxyhaemoglobinblutlösung, während 5 Minuten mit diesem Gas behandelt, zeigte keine Veränderung der Lage der Absorptionsstreifen. Durch viertelstündiges Einwirken des Gases auf unverdünntes Oxyhaemoglobinblut war kein Reduktionsband zu erhalten. Valentin erwähnt ein solches bei unverdünntem mit Antimonwasserstoff behandelten Blute, das Band ging aber beim Verdünnen mit Wasser in die Oxyhaemoglobinstreifen über. Dieser Umstand veranlafst mich, anzunehmen, dafs das von Valentin gesehene Reduktionsband wahrscheinlich nur zum geringeren Teile dem Antimonwasserstoff zuzuschreiben ist. Gemachte Annahme gründet sich auf die Möglichkeit, dafs in diesem Falle zwischen dem Herstellen und Beobachten jenes Antimonwasserstoffblutes ein zu grofser Zeitraum verflossen ist und dafs dann das vom Blute selbst herrührende Reduktionsband für dasjenige des Antimonwasserstoffes genommen worden ist. Valentin stellte nämlich die mit Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Phosphorwasserstoff behandelten Blute nicht selbst dar; die Vermutung liegt nun nahe, dafs dieselben in den hermetisch

[1]) Zeitschr. für Biologie, Band 18, pag. 207.
[2]) Centralbl. 1868, pag. 609 u. 627.

verschlossenen Flaschen bis zur Untersuchung Zeit hatten, sich zu verändern. Wird defibriniertes Blut, wie es aus dem Schlachthause erhältlich ist, in verschlossenen Gefäßen stehen gelassen, so weist es bei ungünstigen Verhältnissen, wärmerer Jahreszeit, höherer Temperatur etc. oft schon nach wenigen Stunden das Absorptionsband des reduzierten Haemoglobins auf, indem durch die im Blut vorhandenen Bakterien der Sauerstoff je nach Umständen mehr oder weniger rasch verbraucht wird. Ebenfalls erhärtend für die oben gemachte Annahme ist die Thatsache, daſs längere Zeit mit Antimonwasserstoff behandeltes Blut allerdings das Reduktionsband zeigt, aber dann, wie das längere Zeit mit Arsenwasserstoff behandelte, durch Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit Luft keinen Sauerstoff mehr aufnimmt[1]) und die Oxyhaemoglobinbänder nicht mehr zeigt, während sie Valentin beim Verdünnen seines Antimonwasserstoffblutes erhielt. Meine Photographie zeigte das bei kürzerem Einwirken des Antimonwasserstoffs von mir erhaltene Resultat.

9. Phosphorwasserstoff.

Phosphorwasserstoff, aus rotem Phosphor und Kalilauge hergestellt, verändert nach viertelstündiger Einwirkung auf Blut die Lage der beiden Absorptionstreifen nicht. Meine Photographie zeigte einige mit diesem Blute in verschiedenen Verdünnungen gemachte Aufnahmen. Valentin sah auch hier ein Reduktionsband, während Koschlakoff und Bogomoloff[2]) auch bei längerer Einwirkung dieses Gases, das hierbei zersetzend auf das Oxyhaemoglobin wirkt, kein solches nachweisen konnten. Neubauer[3]) erhielt bei seinen Untersuchungen dasselbe Resultat. Er sah bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Blut die Oxyhaemoglobinstreifen allmälich verschwinden, ohne das Reduktionsband zu bemerken.

10. Stickoxyd.

Eine Vergiftung durch dieses Gas dürfte, da dasselbe in Berührung mit Luft sofort in Stickstoffdioxyd übergeht und dieses äufserst heftige Hustenanfälle erzeugt, kaum im Bereich der Möglichkeit liegen. Nichtsdestoweniger sollen die bisherigen Erfahrungen

[1]) Lehrbuch der physiolog. Chemie v. Dr. Gorup-Besanez. Braunschweig 1878, pag. 336.
[2]) Centralbl. 1868, pag. 609 u. 627.
[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie v. Fresenius, 1869, pag. 228.

über das Verhalten des Blutes nach Aufnahme dieses Gases hier auch angeführt sein.

Die Wirkung des Stickoxyds auf Blut wurde schon von Humphry Davy bemerkt. Er beobachtete, dafs Blut, wenn es mit Stickoxyd geschüttelt wird, eine Purpurfarbe erhält. Aber erst L. Hermann[1]) untersuchte die Erscheinung genauer. Er liefs das Stickoxydgas auf eine vorher durch Wasserstoffgas sauerstofffrei gemachte Blutlösung bei Luftabschlufs einwirken. Das Blut nahm hierbei eine hell karmoisinrote Farbe an und das Spektrum zeigte an Stelle des Reduktionsbandes des sauerstofffreien Haemoglobins zwei den Sauerstoffhaemoglobinstreifen gleichende Absorptionsbänder. Diese Bänder befanden sich an den gleichen Orten, wie die Oxyhaemoglobinstreifen, nur waren sie schwächer. Durch Zusatz von Schwefelammon zeigten sie sich nicht verändert. Wurde Kohlenoxydblut mit Stickoxydgas behandelt, so verschoben sich die Kohlenoxydhaemoglobinstreifen wieder gegen Rot hin, es trat das Stickoxydhaemoglobinspektrum auf. Eine Volumänderung des Gases war nicht zu bemerken, und gasometrische Versuche ergaben, dafs das Stickoxyd aus Kohlenoxydblut ohne Änderung des Gasvolumens das Kohlenoxyd verdrängt. Diese Versuche wurden von Preyer[2]) zum gröfsten Teile kontroliert und bestätigt. Ich wiederholte dieselben zum grofsen Teile ebenfalls und erhielt dieselben Resultate.

Wie Valentin[3]) gezeigt hat, besitzt Stickoxyd nicht nur die Eigenschaft, die Blutbänder aus dem frisch reduzierten Haemoglobin wieder herzustellen, sondern es erzeugt sie auch noch, wenn die Blutbänder, die bei einem 11 Jahre alten Blute in unverdünntem Zustande noch sichtbar waren, sich bei dessen Wasserverdünnung verloren. Dieser Umstand kann dazu dienen, den spektroskopischen Nachweis von Blut in forensischen Fällen zu erleichtern.

11. Stickoxydul.

Das von den Zahnärzten zur Narkose mit Vorliebe benutzte Lachgas oder Lustgas war bei viertelstündiger oder noch längerer Einwirkung auf defibriniertes Oxyhaemoglobinblut ohne Einwirkung. Die Absorptionsbänder im sichtbaren Spektrum waren in gleicher

[1]) L. Hermann, Archiv für Anatomie u. Physiologie 1865, 469–481.
[2]) W. Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, pag. 145.
[3]) Zeitschrift für Biologie. Bd. 6, pag. 402 u. ff. Bd. 18, pag. 189.

Stärke und an den gleichen Orten, wie beim gewöhnlichen Oxyhaemoglobinblute zu sehen.

12. Schweflige Säure.

Sie zerstört nach kurzer Einwirkung auf Blut die beiden Oxyhaemoglobinblutbänder, läfst an ihrer Stelle eine diffuse Absorption zurück und erzeugt ein Absorptionsband im Rot von 667—638. Dasselbe stimmt mit dem von Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure etc. hervorgerufenen Bande im Rot überein.

13. Schwefelkohlenstoff.

Dieser Körper läfst im freien Zustande nach viertelstündiger Wirkung auf Blut das spektroskopische Verhalten desselben unverändert. Wird Schwefelkohlenstoff aber im Körper z. B. aus Xanthogensäure abgespalten $C_3 H_6 S_2 O = C_2 H_5 OH + CS_2$, so findet man bei Tieren aufser dem Oxyhaemoglobinstreifen noch einen Absorptionsstreifen im Rot.[1]) Da ich bei vorliegender Arbeit vom physiologischen Experiment vollständig abgesehen habe, mufs ich mich mit der Erwähnung dieses Versuches begnügen.

14. Cyan.

Die Angabe von Laschkewitsch[2]), wonach Cyangas das Oxyhaemoglobin des Blutes allmählich reduziere und das reduzierte Haemoglobin untauglich mache, sich wieder mit Sauerstoff zu verbinden, wurde von E. Ray Lankester[3]) dahin berichtigt, dafs das mit Cyangas geschüttelte Blut erst später, nachdem sich darin Blausäure gebildet hat, ein verwaschenes Absorptionsband zeigt und dieses bei der Behandlung mit viel Schwefelkalium in die zwei Streifen des reduzierten Haematins übergeht. Die sich beim Stehen von mit Cyan behandelten Blutlösungen bildende Blausäure kann sowohl mit Guajakpapier als auch durch Eisenoxydul und Eisenoxydsalze, mit Kalilauge und nachherigem Übergiefsen mit Salzsäure, leicht nachgewiesen werden. Die Angabe von Lankester hingegen, dafs das mit Cyangas behandelte Blut dasselbe Spektrum wie Kohlenoxydblut aufweise, ist, wie Preyer[4]) dargethan hat, ebenfalls unrichtig. V. Fumouze[5]) ist in dem gleichen Irrtum befangen wie Lankester.

[1]) Lewin, Lehrb. d. Toxikologie 1885. pag. 173.
[2]) Archiv f. Anatom. u. Physiol. 1868. S. 650.
[3]) Archiv f. d. ges. Physiol. 1869, S. 492.
[4]) Preyer, Die Blutkrystalle. Jena 1871, pag. 152.
[5]) Les spectres d'absorption du sang. Thèse Paris 1871

indem er ebenfalls das Kohlenoxydblutspektrum mit dem des Cyanblutes nach kurzer Einwirkung des Gases als übereinstimmend erklärt. Nach Preyer zeigt eine verdünnte, wässerige, sauerstoffhaltige Blutlösung, mit Cyangas geschüttelt, im Verlauf von mehreren Stunden ein mit dem gewöhnlichen Blutspektrum vollständig übereinstimmendes Spektrum, was durch eine lange Reihe von Versuchen mit Lösungen verschiedenster Konzentration festgestellt wurde. Nach mehrstündigem Stehen bemerkt man, dafs die beiden Oxyhaemoglobinstreifen verschwinden und ein verwaschenes Absorptionsband an ihre Stelle tritt. Dasselbe entsteht sofort, wenn Cyangas im statu nascendi auf Oxyhaemoglobin wirkt. Durch Sauerstoffzufuhr verändert sich die Absorption nicht.

Bei Gegenwart von Cyan in einer Oxyhaemoglobinblutlösung werden die Oxyhaemoglobinbänder durch reduzierende Agentien nicht in das Reduktionsband verwandelt, sondern sie verschwinden, und an ihre Stelle tritt eine diffuse Absorption. Durch Schütteln der Lösung mit Luft werden die Oxyhaemoglobinbänder nicht wieder hervorgerufen. Mit Cyan behandelte Kohlenoxydblutlösungen bieten keine Veränderung des Spektrums. Soweit Preyer.

Ich kann seine Untersuchungen durchweg bestätigen, mufs aber noch hinzufügen, dafs dieselben blofs Geltung haben, wenn das Cyangas nicht zu lange durch die Blutlösung geleitet wird. Findet die Einwirkung längere Zeit statt, so wird das Blut schwarzbraun und ganz dicklicht. Lewin giebt an, dafs hierbei die Blutkörperchen zuerst sternförmig werden und schliefslich einer vollständigen Zerstörung anheimfallen.[1])

Wasserverdünnungen dieses Blutes absorbieren das ganze Spektrum und lassen erst in sehr grosser Verdünnung Licht durch. Beim Stehen in verschlossenem Gefäfs setzen diese Lösungen einen hellroten Körper ab, und die überstehende Flüssigkeit wird ganz klar und zeigt im sichtbaren Spektrum keine Absorptionen mehr. Dieses Verhalten scheint dasselbe zu sein, wie wir es beim Selenwasserstoff angetroffen haben.

Wie meine Photographie zeigte, findet bei kurzer Einwirkung des Cyangases auf Blut keine Verschiebung der Absorptionsbänder statt, sie sind bei unverändertem Aussehen an den gleichen Orten sichtbar.

[1]) Lewin, Lehrbuch der Toxikologie 1885, pag. 177.

15. Cyanwasserstoff.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur in defibriniertes Rindsblut Cyanwasserstoffdampf ein, so zeigt die Wasserverdünnung dieses Blutes, sofort beobachtet, das normale Absorptionsspektrum des Blutes. Wird die Verdünnung einige Zeit stehen gelassen oder einige Augenblicke auf 40° C erwärmt, so erscheint an Stelle der Oxyhaemoglobinbänder, die zuerst undeutlich und schliefslich ganz unsichtbar werden, ein breiter, undeutlich begrenzter Absorptionsstreif 586—526. Bei längerem Stehen der Lösungen oder kurzem Erwärmen trüben sie sich bald und koagulieren. Der zwischen 586—526 gelegene Absorptionsstreif gehört nach Preyer[1]) dem Cyanwasserstoffsauerstoffhaemoglobin an.

Preyer und Valentin ist es nicht gelungen, Vergiftungen, die durch Einatmen von Blausäure zu Stande gekommen sind, spektroskopisch nachzuweisen. Das Blut der Vergifteten zeigt das vollständig normale Absorptionsspektrum[2]).

16. Amylnitrit.

Nach Jolyet et Regnard[3]) soll das Blut nach Intoxikationen mit Amylnitrit einen Absorptionsstreifen im Rot zeigen, der beim weiterlebenden Tiere nach 24 Stunden wieder verschwindet.

Nach kurzer Einwirkung des Amylnitritdampfes auf eine Blutlösung wies dieselbe ein schlecht begrenztes Absorptionsband 588—530 auf. Oxydationsmittel, wie Luft, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, stellten die Blutbänder nicht wieder her. Reduktionsmittel sind ohne Einflufs auf die diffuse Absorption. Da zur Prüfung der Angabe von Jolyet et Regnard der physiologische Versuch Erfordernifs ist, so mufste ich davon absehen.

17. Chloroform.

Chloroform veränderte auch nach halbstündiger Einwirkung das spektroskopische Verhalten einer Blutlösung im sichtbaren Spektrum nicht im geringsten. Die Absorptionsbänder sind in der gleichen Stärke und an den gleichen Orten sichtbar.

18. Quecksilbermethyl.

Der Dampf dieser äufserst giftigen Flüssigkeit, die aus

---

[1]) Preyer, a. a. O. pag. 153—157.
[2]) Zeitschrift für Biologie, Bd. 18 pag. 192.
[3]) Gazette méd. de Paris, 1876 No. 29, pag. 340.

Natriumamalgam, Jodmethyl und Essigäther dargestellt wurde, zeigte sich auch nach viertelstündiger Einwirkung auf das Spektrum einer Blutlösung ohne Wirkung. Die Absorptionsbänder verhielten sich nach wie vor Reduktionsmitteln gegenüber gleich. Kohlenoxyd bewirkte die Verschiebung der Oxyhaemoglobinstreifen nach dem stärker brechbaren Ende hin.

19. Kakodyloxyd.

Der Dampf dieser äufserst widrig riechenden Flüssigkeit, auf eine Oxyhaemoglobinblutlösung zur Einwirkung gebracht, zerstört die beiden Blutbänder, und es zeigt das so behandelte Blut nur noch eine Absorption im Violett.

Diese Beobachtungen lehren:

1. Jedes gute Spektroskop ist in Verbindung mit einer photographischen Kamera zur Aufnahme von Spektrumphotographien geeignet.
2. Zum Zwecke der Projizierung mehrerer Spektren in beliebigen Abständen übereinander kann das Verschieben der photographischen Platte durch die Okular-Vergröfserung in Verbindung mit einer Vorrichtung zum successiven Abdecken des Spaltes umgangen werden. Durch die absolute Unverrückbarkeit der Platte bei dieser Methode des Photographierens ist die Garantie für absolut richtige Stellung der verschiedenen Spektren unter sich und mit der Skala gegeben.
3. Zur Erzeugung eines kontinuirlichen Spektrums auf der photographischen Platte ist das elektrische Kohlenglühlicht nicht verwendbar, dagegen eignet sich zu diesem Zwecke und zur photographischen Darstellung der Absorptionserscheinungen im sichtbaren Spektrum am besten ein durch den elektrischen Strom glühend gemachter Platindraht.
4. Die Anwendung der Photographie, auch für das sichtbare Spektrum, bietet ein wichtiges Mittel, sich bei Gelegenheit der Spektralbeobachtungen vor optischen Täuschungen zu bewahren, da die Veränderungen des Spektrums durch die verschiedenen Absorptions-Erscheinungen sich ohne Fehl auf der photographischen Platte reproduzieren und auf derselben genau gemessen werden können, so zeichnet sich diese Methode zudem durch möglichst geringe Beobachtungsfehler aus.
5. Kohlenoxyd in eine Blutlösung eingeleitet, bewirkt eine Ver-

schiebung der Oxyhaemoglobinstreifen nach dem violetten Teile des Spektrums hin. Bei einer Verdünnung des Kohlenoxydblutes mit Wasser 1 : 200 ist der Bezirk des ersten Kohlenoxydhaemoglobinbandes 582—564, der des zweiten 554—525. Eine Kohlenoxydblutlösung, vorsichtig mit wenig Wasserstoffsuperoxyd versetzt, nimmt unter Gasentwicklung wieder die Farbe einer arteriellroten Blutlösung an und zeigt die Absorptionsbänder einer Oxyhaemoglobinblutlösung. Durch Einleiten von Kohlenoxyd läfst sich diese mit Wasserstoffsuperoxyd behandelte Lösung wieder in Kohlenoxydhaemoglobin überführen. Diese Umwandlung kann beliebig oft wiederholt werden. Ein ozonisierter Luftstrom veränderte auch nach einstündigem Durchleiten durch eine Kohlenoxydblutlösung die Lage ihrer Absorptionsbänder nicht.

6. Leuchtgas verhält sich in seiner Einwirkung auf das optische Verhalten einer Blutlösung genau so wie Kohlenoxyd.
7. Kohlensäure verändert nach viertelstündiger Einwirkung auf Blut das Absorptionsbild desselben garnicht. Bei mehrstündigem Durchleiten dieses Gases erscheint ein Absorptionsband im Rot von 646—626.
8. Schwefelwasserstoff erzeugt bei kurzer Einwirkung, ohne die Lage des Oxyhaemoglobinstreifens zu verändern, ein Absorptionsband im Rot 632—620. Wird eine Blutlösung längere Zeit mit diesem Gase behandelt, so werden die Oxyhaemoglobinstreifen immer schwächer und gehen schliefslich in ein undeutlich begrenztes Absorptionsband über, das sich durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhaemoglobinstreifen überführen läfst.
9. Wird eine Blutlösung mit Selenwasserstoff behandelt, so verschwinden die beiden Oxyhaemoglobinstreifen und an ihre Stelle tritt ein undeutlich begrenztes Absorptionsband.
10. Tellurwasserstoff ist auf das optische Verhalten einer Blutlösung im sichtbaren Spektrum ohne Einflufs.
11. Arsenwasserstoff verändert bei kurzer Einwirkung auf Blut dessen Absorptionsspektrum nicht. Bei längerer Einwirkung erzeugt es ein Reduktionsband 590—535—510. Durch Schütteln der Arsenwasserstoffblutlösung mit Luft wird die Lage des Bandes nicht verändert.

12. Nach fünf Minuten langem Durchleiten von Antimonwasserstoff durch eine Blutlösung zeigte sich das optische Verhalten desselben unverändert. Längeres Behandeln des Blutes mit diesem Gase liefs ein Reduktionsband erscheinen, das nicht mehr in die beiden Oxyhaemoglobinstreifen übergeführt werden konnte.
13. Phosphorwasserstoff verändert nach viertelstündiger Einwirkung das spektroskopische Verhalten des Blutes nicht. Bei fortgesetztem Einleiten verschwinden die Oxyhaemoglobinstreifen allmälich, ohne dafs das Reduktionsband an ihre Stelle träte.
14. Stickoxyd verrückt die Blutbänder nicht, es schwächt sie nur ab. Reduktionsmittel haben auf die so veränderten Bänder keinen Einfluſs.
15. Halbstündiges Durchleiten von Stickoxydul durch Blut ändert dessen spektroskopisches Verhalten in keiner Weise ab. — Ebenso verhalten sich: Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Quecksilbermethyl.
16. Schweflige Säure zerstört nach kurzer Zeit die Oxyhaemoglobinblutbänder, läfst an ihrer Stelle eine diffuse Absorption zurück und erzeugt ein Absorptionsband im Rot 667—638.
17. Wirkt Cyangas kürzere Zeit auf Blut ein, so wird das sichtbare Absorptionsspektrum desselben nicht verändert. Bleibt eine auf diese Weise mit Cyan behandelte Blutlösung stehen, so bildet sich darin Blausäure und die Oxyhaemoglobinstreifen machen einem verwaschenen Absorptionsbande Platz. Bei längerem Durchleiten des Gases durch Blut, wird dasselbe schwarzbraun und dicklich und läfst erst in grofser Verdünnung Licht durch.
18. Cyanwasserstoffdampf, bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Blutlösung geleitet, verändert deren Spektrum nicht im Geringsten. Nach kurzem Erwärmen dieser Lösung auf 40° C. oder nach mehrstündigem Stehen derselben bei Zimmertemperatur läfst sie an Stelle der Oxyhaemoglobinstreifen einen undeutlich begrenzten Absorptionsstreif 586–526 erkennen. Diese Lösungen trüben sich jedoch bald.
19. Amylnitrit zeigt nach kurzer Einwirkung auf Blut ein Absorptionsband 588—530. Dasselbe ist durch Schütteln mit Luft nicht mehr in die Oxyhaemoglobinbänder überführbar.
20. Kakodyloxyddampf zerstört die beiden Blutbänder und die mit diesem Dampfe behandelte Lösung zeigt nur noch eine Absorption im Violetten.

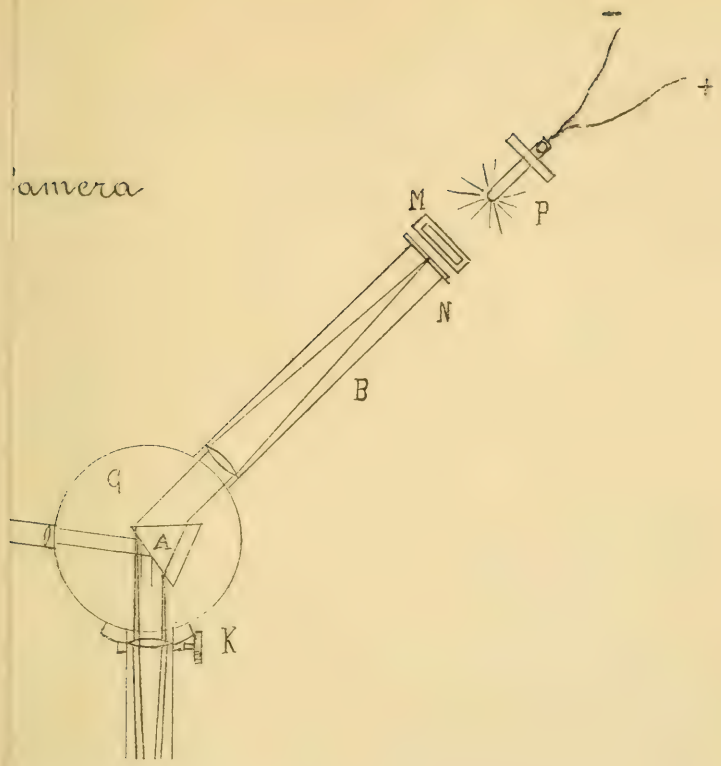
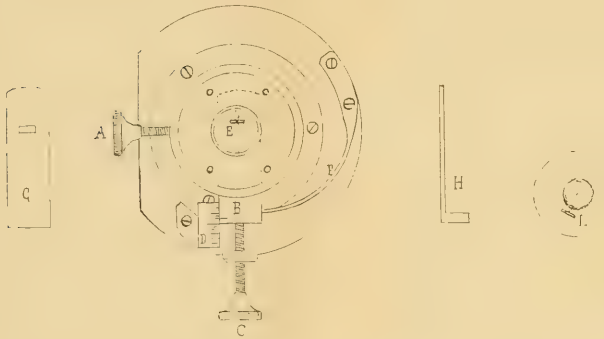

Camera
M
P
N
B
C
A
K
−
+

Fig. 2.

Spalt mit vertikaler Verschiebung

Nat. Grösse.



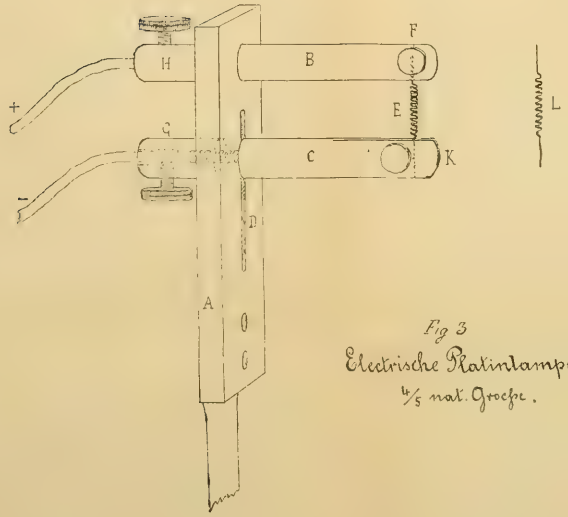


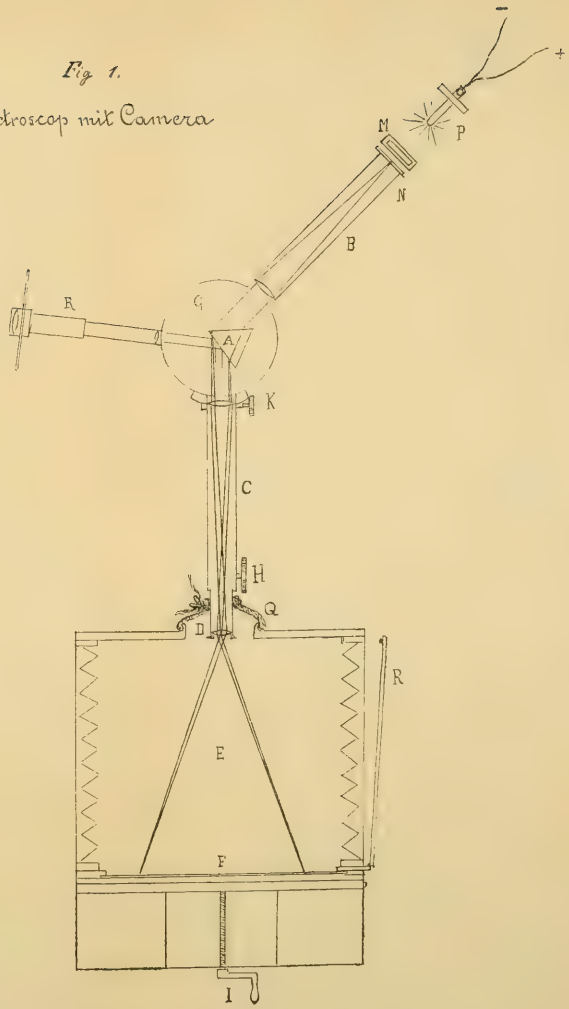
Fig 3

Electrische Platinlampe

½ nat. Grösse.

Fig. 1.

Spectroscop mit Camera



= Soeben erscheinen: =

MEYERS
KLEINER
HAND-ATLAS

zusammengestellt in
= *100 Kartenblättern und 9 Textbeilagen.* =
17 Lieferungen zu je 50 Pfennig = 30 Kreuzer oder
in Halbfranz gebunden 10 Mark = 6 Fl. ö. W.

BREHMS TIERLEBEN
VOLKS- UND SCHULAUSGABE.

Zweite, neubearbeitete Auflage.
Mit 1200 Abbildungen im Text, 1 Karte und 3 Chromotafeln.
52 Lieferungen zu je 50 Pfennig = 30 Kreuzer oder
3 Halbfranzbände zu je 10 Mark = 6 Fl. ö. W.

MEYERS
KLEINES
KONVERSATIONS-LEXIKON

Fünfte, neubearbeitete und vermehrte Auflage.
78,000 Artikel und viele hundert Abbildungen, Karten u. a.
66 Lieferungen zu je 30 Pfennig = 18 Kreuzer oder
3 Halbfranzbände zu je 8 Mark = 4 Fl. 80 Kr.
Die ersten Lieferungen zur Ansicht. — Prospekte gratis.
Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig und Wien.

[2137]

Archiv der Pharmacie,
Band 1—60, event. noch folgende abzugeben. Gefl. Angebote für zu bewilligenden Preis erbittet
C. Matth s, Apotheker
Jena Saalbahnstr. 10.]19]

Aechtes Vogesen-Kirschwasser-Brombeeren,
billigst in jeder Quantität,
bei **R. Ixenschmidt,** Apoth.,
Weiler, Unter-Elsass. [1731]

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Str. 40

Berlin, C.

Niederlage eig. Glashüttenwerke u. Dampfschleifereien,
Mech. Werkstätten, Schriftmalerei und Emailliranstalt. [7]

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins**, Berlin S.W. 12, **Zimmerstr. 3/4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die

Abgabe starkwirkender Arzneimittel

mit erläuternden Anmerkungen

Preis 30 Pf.

Arzneimittel

welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich
(Pharmacopoea Germanica, editio III.) nicht enthalten sind.

Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge

aus dem
Arzneibuch für das Deutsche Reich,
von **Th. Pusch.**

Defectur-Taschenbuch

von **Th. Pusch.**

Preis: je 50 Pfg.

(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Tabelle

enthaltend die
grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.

Preis 25 Pfg.

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert
Dr. Schmidt-Achert,
Apotheker
in **Edenkoben.**

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a. Harz. [2]

Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.
Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch

Rhein- u. Moselweine.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins,

unter Redaction von

E. Schmidt und **H. Beckurts,**

herausgegeben

von dem Geschäftsführer des Deutschen Apotheker-Vereins J. GREISS in Berlin.

Band 230, Heft 9.

(Schluss des Bandes.)

BERLIN.

Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.

1892.

Beiträge für das Archiv sind an die Herren Professor Dr. E. Schmidt in Marburg (Hessen) oder Professor Dr. H. Beckurts in Braunschweig zu senden.

Ausgegeben den 31. Dezember 1892.

INHALT.

Seite

O. Oesterle, Untersuchungen über die Guttapercha 641
Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Joseph Klein, Über das Santonin II. 675

Wilhelm Adolphi, Ein Beitrag zur Kenntnis der Chebulinsäure . 684
Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der Universität Dorpat.

F. Gerhard, Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf kolorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zwecke 705

Inhaltsverzeichnis . . . . . .

Eingegangene Beiträge.

P. C. Plugge, Beitrag zur Kenntnis des Cerberins.

F. Lüdtke, Über Cicuta virosa.

(Geschlossen den 20. December 1892.)

Anzeigen.

von PONCET Glashütten-Werke

BERLIN SO., Köpnickerstr. 54,

Fabrik und Lager

sämmtlicher Gefässe u. Utensilien für chem., pharmac. Gebrauch.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

auf Glas- und Porzellangefässe. [4]

Specialität: Einrichtung von Apotheken, chem. Laboratorien etc.

Preisverzeichnisse gratis und franco.

Verlag v. **Vandenhoeck & Ruprecht** in Göttingen.

Jahresbericht der Pharmacie

Herausgegeben **vom Deutschen Apotheker-Verein**
unter Redaction von
Professor **Dr. Heinrich Beckurts.**

Zuletzt ist erschienen: **51.** Jahrgang 1891. 1. Hälfte. Preis **18** Mk. für den Jahrgang.

Jede gute Buchhandlung liefert den Jahresbericht auch zur Ansicht. Die 2. Hälfte ist im Druck und wird Ende 1892 erscheinen. Wir verweisen auf die in sämmtlichen Fachblättern kürzlich erschienenen **glänzenden Besprechungen.** 1816]

Göttingen. Vandenhoeck & Ruprecht.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete

mitgeteilt von A. Tschirch.

I. Studien über die Guttapercha

von Otto Oesterle.

(Eingegangen am 2. November 1892.)

Nachdem im Jahre 1843 die ersten Proben von Guttapercha nach Europa gebracht worden waren, und die Einfuhr in kurzer Zeit in enormem Maſse gestiegen war, wurde die wertvolle Substanz bald Gegenstand vielfacher Untersuchungen.

Ueber den Namen Gutta-Percha schreibt Tschirch[1]): „Gutta-Percha, richtiger wohl *getah-pertcha* geschrieben, soll „Milchsaft aus Sumatra“ heiſsen. Sicher ist, daſs *getah* der Kollektivbegriff für alle klebrigen, beim Verletzen der Bäume ausfliesenden Säfte ist, wie *minjak* für alle öligen oder fettigen Substanzen und *damar* für die festen Harze gebraucht wird. Ob *pertcha* wirklich „sumatranisch“ heiſsen soll, ist noch fraglich.“

Die ersten Arbeiten über Guttapercha hatten zum Zweck die physikalischen Eigenschaften derselben festzustellen. So untersuchten Faraday[2]), Riess[3]) die elektrischen, Page[4]) die optischen Eigenschaften, Kent[5]) studierte das Verhalten der Guttapercha gegen Lösungsmittel und konnte die Anwesenheit eines gelben, in Alkohol, Aether und Terpentinöl löslichen, harzartigen Körpers konstatieren. Gleichzeitig mit Kent untersuchte Soubeiran[6]) Proben, die ihm vom französischen Handelsministerium zugegangen waren und fand sie aus reiner Guttapercha, einer Pflanzensäure, Kasein, einem in Alkohol und Terpentinöl löslichen und einem in Alkohol unlöslichen Harze und Extraktivstoffen zusammengesetzt. Er brachte die sog. reine Guttapercha zur Analyse und fand 83,5 Proz. Kohlenstoff und 11,5 Proz. Wasserstoff, er spricht zugleich die Vermutung aus, daſs reine Guttapercha aus 87,8 Proz. Kohlenstoff und 12,2 Proz. Wasserstoff, entsprechend

[1]) Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen und deren Kultur. pg. 203.
[2]) Pogg. Annalen 74, 154.
[3]) Pogg. Annalen 91, 489 Dingl. pol. Journ. 132, 130.
[4]) Dingl. pol. Journ. 120, 160.
[5]) Jahresb. d. Chemie 1847—1848, 744.
[6]) Jahresb. d. Chemie 1847—48, 743.

der Formel $C_{12}H_{10}$ zusammengesetzt sei. Douglas Maclagan[1]) giebt für den gleichen Körper die Zahlen: Kohlenstoff 86,36 Proz. Wasserstoff 12,15 Proz., Sauerstoff 1,49 Proz.

Adriani[2]) stellte durch Ausziehen mit kaltem Alkohol ein Harz und durch Behandeln mit siedendem Alkohol ein „wachsähnliches weifses Fett" dar, ohne über die Substanzen etwas anzugeben. Zugleich suchte er Guttapercha rein darzustellen, jedoch ohne zu einem aschefreien Produkte zu gelangen.

Im Jahre 1851 veröffentlichte Arppe[3]) seine Untersuchungen über Guttapercha, die er als ein Gemisch mehrerer Harze, entstanden durch Oxydation eines flüchtigen Oeles $C_{10}H_{16}$, betrachtet. Er stellte sechs verschiedene Harze dar, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Aether und Alkohol von einander unterscheiden. Von diesen Harzen krystallisieren das α und das β Harz; für das β Harz stellt er die Formel $C_{40}H_{62}O_6$ auf. Die übrigen vier Harze sind amorph; er giebt ihnen die Formeln $C_{40}H_{62}O_3$ (γ). $C_{40}H_{48}O_8$ (δ). $C_{40}H_{62}O_{10}$ (ε). $C_{40}H_{62}O$ (ζ). Einen festen sauerstofffreien Körper erwähnt Arppe in seiner Arbeit nicht.

Payen[4]) teilte im Jahre 1852 die Resultate seiner Untersuchungen mit. Er erhielt durch Auskochen mit Alkohol zwei Körper, welche er durch kalten Alkohol trennte und Alban (Kristalban) und Fluavil nannte. Den bei wiederholter Behandlung mit siedendem Weingeist zurückbleibenden Teil der Guttapercha, bezeichnet Payen als reine Gutta. Er giebt die Mengenverhältnisse an, in welchen die drei Bestandteile in der Guttapercha vorkommen, ohne die Elementarzusammensetzung derselben mitzuteilen.

E. H. v. Baumhauer[5]) fand eine sauerstofffreie Substanz mit der wahrscheinlichen Formel $C_{20}H_{32}$, für die er Payen's Benennung reine Gutta beibehält, und daneben Körper, denen er die Formeln $C_{20}H_{32}O$ und $C_{20}(H)_{32}O_2$ giebt, ohne weitere Angaben über die Eigenschaften zu machen. Zu ähnlichen Resultaten wie Baumhauer gelangte auch A. C. Oudemanns.[6])

Die Produkte der trockenen Destillation wurden von Arppe[7]) und von William[8]) untersucht. Arppe erhielt ganz andere Produkte als

---

[1]) J. f. prakt. Chemie 1859, 78, 277.
[2]) Jahresb. d. Chemie 1850, 520.
[3]) J. f. prakt. Chemie 1851, 53, 171.
[4]) Jahresb. d. Chemie 1852, 644. 1859. 519 J. f. prakt. Chemie 1852, 57, 152, Compt. rend. 35, 109.
[5]) Journ. f. prakt. Chemie 1859, 78, 277. Jahresb. d. Chemie 1859, 518.
[6]) Jahresb. d. Chemie 1859, 517.
[7]) Journ. f. prakt. Chemie 1851, 53, 171.
[8]) Journ. f. prakt. Chemie 83, 188.
[9]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 115, 297.

bei der trockenen Destillation des Kautschuks; Williams hingegen wies in den Destillationsprodukten Isopren und Kautschin nach, also dieselben Körper, die der Kautschuk bei der trockenen Destillation liefert.

Über die Veränderungen, welche die Guttapercha durch atmosphärische Einflüsse erleidet, sind ebenfalls Untersuchungen angestellt worden. A. W. Hofmann untersuchte im Jahre 1857 die durch tropische Einflüsse veränderte Guttapercha der ostindischen Telegraphenkabel und stellte zugleich Versuche mit unveränderter Guttapercha an. Er gelangte zu Resultaten, welche so verschieden von denjenigen früherer Untersuchungen waren, dafs er sich veranlafst sah, anzunehmen, die Gutta-Percha komme in mehreren Modifikationen vor.

Miller[1]), welcher ebenfalls veränderte und unveränderte Gutta-Percha untersuchte, fand den Grund der Veränderung d. h. der Umwandlung der Gutta-Percha in Harz, in einer Absorption von Sauerstoff. Für die reine Gutta, welche Miller der Elementar-Analyse unterzog stellt er die Formel $C_{20}H_{30}$ oder $C_{40}H_{60}$ auf.

Weitere Studien sind ferner von Geiseler[2]), Schwerdtfeger[3]), Böttger[4]), W. H. Presse[5]), Heckel & Schlagdenhauffen[6]) gemacht worden. Doch beziehen sich diese Arbeiten weniger auf die chemischen Eigenschaften der Guttapercha, als auf ihre Löslichkeitsverhältnisse und Dauerhaftigkeit.

Die Untersuchungen, welche ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Tschirch ausführte, hatten den Zweck, die Bestandteile der Gutta-Percha möglichst rein darzustellen und die Eigenschaften dieser Bestandteile mit Rücksicht auf das bisher Bekannte zu studieren. Als Untersuchungsmaterial diente Gutta-Percha des Handels und reine Gutta-Percha von Payena Leerii. Gleichzeitig habe ich durch mikroskopische Untersuchung an Zweigen und Blättern von Gutta-Percha liefernden Bäumen festgestellt, in welchen Behältern der Guttapercha Milchsaft vorkommt, wie diese Behälter gebaut sind, wo sie sich befinden und wie sie verlaufen. Auch zu diesen Untersuchungen wurde mir Material, welches von Herrn Professor Dr. Tschirch in Indien gesammelt und sicher bestimmt worden war, von ihm zur Verfügung gestellt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, 47, 380. Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. III. 273, Jahresb. über die Fortschritte d. Pharmakognosie, Pharmacie und Toxikologie 1866, 62.
[2]) Archiv d. Pharmacie 2. Reihe, 83 (1855) 9.
[3]) Archiv d. Pharmacie 1854, 49.
[4]) Buchner, Repert. f. Pharmacie 1875. 24, 58.
[5]) Chemiker Zeitung (Cöthen) 1880, No. 17, 279.
[6]) Chemiker Zeitung (Cöthen) 1885 No. 104, 1891.

A. Chemischer Teil.

I. Handels-Guttapercha.

1. Darstellung der Gutta, des Albans und Fluavils, sowie des Guttans aus Handels-Guttapercha.

Die Guttapercha, welche ich in Arbeit nahm, war Handelsware aus dem Hause Gehe & Cie. in Dresden; sie war zähe, blättrig und hatte eine braungraue Farbe. Nach dem Zerkleinern wurde sie mit Wasser in einer Retorte gekocht und das Kochen mit erneuertem Wasser solange fortgesetzt, bis dasselbe nicht mehr gefärbt war. Das Destillat war klar, besafs einen starken Geruch nach Guttapercha und zeigte neutrale Reaction. Um mich zu überzeugen, ob im Destillate flüchtiges Öl in geringer Menge vorhanden sei, schüttelte ich wiederholt mit Äther aus. Der Äther hinterliefs nach dem Verdunsten keinen Rückstand.

Das Wasser in der Retorte zeigte eine geringe Trübung, welche durch Filtrieren nicht zu beseitigen war. Die Reaktion war, wie diejenige des Destillates neutral, der Geruch nach Guttapercha hingegen weniger ausgesprochen. Durch Äther konnte dem Wasser nichts entzogen werden. Das Wasser selbst hinterliefs nach dem Abdampfen einen Rückstand, welcher zur Hauptsache aus Gerbstoff, Salzen und Zucker bestand.

Die ausgekochte Guttapercha wurde getrocknet, mit konzentrirtem Alkohol am Rückflufskühler ausgezogen und dieser Prozefs mit neuen Mengen Alkohol wiederholt, bis der letztere nichts mehr aufnahm. Die filtrierten alkoholischen Auszüge wurden jeweilen unter Umschütteln rasch abgekühlt und dadurch das Alban als körnig-krystallinischer, ziemlich weifser Niederschlag abgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem konzentriertem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Alban hinterliefs nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen harzartigen, braunen, nach Kolophonium riechenden Rückstand, das Roh-Fluavil.

Um die Gutta rein darzustellen löste ich die mit Wasser ausgekochte und mit Alkohol ausgezogene Guttapercha, welche nach dieser Behandlung eine dunkle, rotbraune Farbe besitzt, durch gelindes Erwärmen am Rückflufskühler in Chloroform und filtrierte von einem

geringen, aus Sand und Rindenteilen bestehenden Rückstand ab. Das braun gefärbte Filtrat suchte ich durch gewaschene, gekörnte Tierkohle zu entfärben, jedoch ohne befriedigende Resultate zu erhalten. Durch Versetzen des gefärbten Filtrates mit starkem Alkohol entstand neben einem fadigen Niederschlag von graubrauner Farbe, eine milchige Trübung. Die Fällung nahm ich in der Weise vor, dafs ich die Guttapercha-Chloroformlösung in dünnem Strahle unter Umrühren in viel Alkohol goſs. Durch Abgiefsen und Nachwaschen mit Alkohol wurden die beiden Ausscheidungen getrennt.

Der fadige Körper, welcher nach den Angaben der Autoren als Gutta anzusprechen war, wurde, um alles Fluavil und Alban zu entfernen, mit Alkohol am Rückflufskühler mehrmals ausgezogen, getrocknet, in Chloroform gelöst und wieder mit Alkohol gefällt. Indem ich dieses Verfahren etwa zwanzigmal wiederholte, erhielt ich den Körper aschefrei und weifs. Bemerkenswert war dabei, dafs bei dem wiederholten Fällen immer auch die oben erwähnte milchige Trübung entstand und die Menge des fadig ausgeschiedenen Körpers bei den späteren Fällungen immer geringer wurde. Den fein suspendierten Körper durch Filtrieren von der Flüssigkeit zu trennen, war erst nach tagelangem Stehen, wobei er sich flockig absetzte, möglich. Durch Auswaschen mit Alkohol, Lösen in Chloroform, Fällen mit Alkohol und oftmaliges Wiederholen dieser Operation wurde er schliefslich als rein weifses, lockeres Pulver erhalten.

Den fadigen Körper, den ich zunächst einer näheren Untersuchung unterwarf, trocknete ich in einer Kohlensäure-Atmosphäre über Schwefelsäure. Nach Verlauf weniger Wochen nahm der ursprünglich weifse Körper eine rötliche Farbe an. Mit Chloroform behandelt, löste er sich nicht mehr, sondern quoll gallertartig auf; mit Chloroform abgedampft, hinterliefs er einen gelbbraunen Rückstand. Kocht man die gallertartige Masse mit Alkohol aus, so wird der Alkohol weifs getrübt und es bleibt eine weifse Substanz zurück, die, mit Äther gekocht, ihr Volum vergröfsert und hyalin wird, sich aber nicht löst. Auch in Petroläther, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Benzol findet eine Quellung, aber keine Lösung statt. Ich habe diesen so veränderten Guttakörper nicht weiter untersucht.

Eine Probe des ursprünglichen, fädigen Körpers über Phosphorpentoxyd aufbewahrt, blieb noch nach mehreren Monaten rein weifs und löslich in Chloroform, konnte jedoch aus dieser Lösung mit Alkohol nicht mehr ausgefällt werden. Zugleich zeigte sich, dafs sie in Alkohol vollständig löslich geworden war. Auch im luftverdünnten Raum über Chlorcalcium liefs sich dieser Körper nicht unverändert aufbewahren, er wurde spröde, leicht zerreiblich, löslich in Alkohol und teilweise in Kalilauge und besafs einen scharfen, widerlichen Geruch. Mit Wasser geschüttelt, erteilte er diesem saure Reaktion, im Filtrate liefs sich Ameisensäure nachweisen. Versetzt man die Lösung in Kalilauge mit einer Säure, so fallen rotbraune Flocken aus, welche nach dem Trocknen noch nicht bei 250° schmelzen. Die Flüssigkeit selbst bleibt gelbbraun gefärbt und giebt, mit Äther geschüttelt, an denselben nichts mehr ab. Schüttelt man hingegen mit Amylalkohol, so wird die Flüssigkeit entfärbt und der Amylalkohol nimmt den Farbstoff auf. Läfst man den Amylalkoholauszug einige Stunden stehen, so wird er deutlich rötlich. Er hinterläfst beim Abdampfen einen geringen Rückstand von rotbrauner Farbe, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol sehr leicht löst. Die anfänglich sehr dunkle alkoholische Lösung wird am Lichte allmälig heller, bis sie nach einigen Tagen hellgelb gefärbt ist.

Ich will den fädigen Körper, welcher zwar in vielen Eigenschaften mit der von den Autoren beschriebenen Gutta übereinstimmt, aber sich, wie aus der weiteren Untersuchung ersichtlich ist, doch nicht als Gutta (wenn man mit „Gutta" den Kohlenwasserstoff bezeichnen will), erwies, der Kürze wegen „Guttan" nennen.

2. Guttan.

Frisch gefälltes und rasch getrocknetes Guttan verbrennt auf Platinblech, ohne Asche zu hinterlassen; es ist zähe, löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, beim Erwärmen auch in Äther, Terpentinöl, Petroläther, Anilin, Phenol, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln beim Erkalten pulverförmig aus. Es wird bei 60° C. (unkorr.) durchsichtig, sintert zusammen und schmilzt über 130° C. (unkorr.). An der Luft wird Guttan in kurzer Zeit zerreiblich und teilweise löslich in Alkohol

und in Kalilauge. Eine Analyse des im Exsikkator über Chlorcalcium getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

0,2176 g Substanz lieferten 0,5183 g CO_2 und 0,1746 g H_2O oder in Prozenten:

C 64,90
H 8,92

Da der Körper schon durch das Aufbewahren im Exsikkator Veränderungen erlitten hatte, löste ich eine Probe in Chloroform, fällte mit Alkohol, zog das ausgeschiedene Guttan mit heifsem Alkohol aus und trocknete es im Platinschiffchen sechs Stunden lang bei 60° C. im Wasserstoffstrome. Die Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2300 g Substanz lieferten 0,7218 g CO_2 und 0,2394 g H_2O.
II. 0,1748 „ „ „ 0,5468 „ CO_2 „ 0,1792 „ H_2O

was auf Prozente umgerechnet, ausmacht:

I.	II.
C 85,59	85,13
H 11,11	11,39

Mit demselben Material führte ich noch dreimal nacheinander die Operation des Auflösens in Chloroform und Fällens mit Alkohol aus. Jedesmal zeigte sich die bereits erwähnte milchige Trübung und jedesmal nahm die Menge des ausgeschiedenen Guttans merklich ab. Nach dem Auskochen mit Alkohol und Trocknen im Wasserstoffstrome gab die Verbrennung folgende Zahlen:

0,1990 g Substanz lieferten 0,6305 g CO_2 und 0,2150 g H_2O oder in Prozenten ausgedrückt

C 86,40
H 12,00

Das Guttan reichert sich demnach durch wiederholtes Auflösen und Fällen an Kohlenstoff an oder geht vielmehr allmälig, da die Menge des fädigen Guttans bei jeder Fällung geringer wird und jedesmal der fein suspendierte Körper, der sich durch die Untersuchung als der Kohlenwasserstoff Gutta erwies, auftritt, in Gutta über.

3. Gutta.

Da das Guttan sauerstoffhaltig war, der eigentliche Guttakohlenwasserstoff also nicht sein konnte, wandte ich mich zu dem öfters erwähnten pulverförmigen Produkte, welches ich bei den Fällungen der Rohgutta erhielt.

Die Analysen des, zuerst im luftverdünnten Raum getrockneten und nachher monatelang über Chlorcalcium aufbewahrten Produktes gaben folgende Resultate:

I. aus 0,1234 g Substanz wurden erhalten: 0,4020 g CO_2 und 0,1259 g H_2O.
II. „ 0,1130 „ „ 0,3634 g CO_2 und 0,1240 g HO_2.

Diese Zahlen geben in Prozenten:

	I.	II.
C	88,56	87,69
H	11,34	12,18

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut für einen Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_{10}H_{16})n$ für welchen die Theorie verlangt:

C 88, 23 Proz.
H 11, 77 Proz.

Es ist daher dieser Körper als Gutta im engeren Sinne zu betrachten.

Die Gutta bildet ein lockeres, rein weifses, amorphes Pulver, welches sich leicht zu Klümpchen ballt, elektrisch ist und weder Geruch noch Geschmack besitzt. Sie läfst sich wie Wachs kauen und wird dabei plastisch; auf Platinblech verbrennt sie, ohne Rückstand zu hinterlassen. Den Schmelzpunkt fand ich bei 53° C. (uncorr.) (die Guttapercha des Handels wird bei 70° plastisch und schmilzt bei ca 120°) bei welcher Temperatur die Gutta zu einer dicken, klaren, farblosen Flüssigkeit schmilzt; bei 160° wird sie dünnflüssig, fängt bei 175° C. an sich gelb zu färben und wird, höher erhitzt, ohne zu Sieden, immer dunkler. Baumhauer[1]) giebt an, dafs seine Gutta bei 100° C. zusammensintert und findet den Anfang des Schmelzens bei 150° C. W. A. Miller[2]) findet, dafs die Substanz, welche er als Gutta bezeichnet, bei 100° weich wird, ohne zu schmelzen. Diese Angaben würden mehr auf das oben beschriebene Guttan, als auf die reine Gutta stimmen, so dafs es möglich ist, dafs Baumhauer und Miller eine durch diesen Körper verunreinigte Gutta vor sich hatten, was allerdings durch die Darstellungsweise, nach welcher sie die Gutta erhalten haben, nicht ausgeschlossen ist.

Die Gutta ist löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Vaselinöl, fetten und ätherischen Ölen.

---

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, 518.
[2]) Jahresb. d. Chemie 1865, 576.

Payen[1]) und Arppe[2]) machen die Angabe, daſs Gutta in Aether nicht vollständig löslich sei, besonders wenn sie vorher mit Alkohol behandelt worden war. Ich kann diese Angabe nicht bestätigen, da sich die von mir dargestellte Gutta, die ich wiederholt mit Alkohol behandelt hatte, vollständig in Äther löste. Gutta löst sich ferner in Phenol, scheidet sich aber wieder aus, bevor das Phenol erstarrt ist. Aus der Lösung in Chloroform oder Benzol wird die Gutta durch Alkoholzusatz als feines Pulver ausgeschieden, welches lange in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Nach E. N. Kent[3]) läſst eine Lösung von Gutta in Chloroform, die mit drei Theilen Äther versetzt ist und einige Zeit unter 15° C. erhalten wird, die Gutta als weiſses Pulver fallen. Ich wiederholte den Versuch unter den angegebenen Bedingungen, ohne zu dem gleichen Resultate zu gelangen, die Lösung blieb auch noch nach mehreren Tagen klar.

Die Analysen der reinen Gutta führen, wie ich oben erwähnt habe, zu der Formel $(C_{10}H_{16})n$. Die Versuche, die Molekulargröſse nach der Raoult'schen Methode durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Benzols durch Einführung kleiner Mengen Gutta zu bestimmen, ergaben äuſserst geringe Depressionen (0,3640 g. Substanz in 28,38 g Benzol ergaben eine Depression v. 0,02°). Doch wage ich nicht, aus diesen Versuchen das Molekulargewicht, welches jedenfalls sehr groſs ist, abzuleiten.

Der Luft und dem Sonnenlicht ausgesetzt, hält sich die Gutta einige Zeit unverändert, dann wird sie gelblich, zerreiblich und theilweise löslich in Alkohol. In Benzol, worin sie vorher vollständig löslich war, löst sie sich nicht mehr vollständig, welche Beobachtung auch schon von Miller gemacht worden ist, an dem Körper, welchen er als Gutta bezeichnete. Ebenso ist sie nicht mehr vollständig löslich in Chloroform. Mit Kalilauge oder Ammoniak übergossen wird sie intensiv gelbbraun und löst sich teilweise. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich Gutta schon in der Kälte braun, beim Erhitzen wird sie unter Entwicklung von schwefliger

---

[1]) Compt. rend, 35, 109. Journ. f. pr. Chemie 57, 152. Jahresb. d. Chemie 1852, 643.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 171.

[3]) Jahresb. d. Chemie 1847—1848, 745. Jahresb. d. Chemie 1865, 576.

Säure zerstört. Salzsäure in wässriger Lösung wirkt kaum auf die Gutta ein; erhitzt man sie damit im geschlossenen Rohr auf 120° C., so wird sie dunkler gefärbt und spröde. Nach Oudemans giebt Gutta, mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, Ameisensäure und viel Blausäure. Ich wiederholte den Versuch; die Salpetersäure wirkt unter Entwicklung roter Dämpfe heftig auf die Gutta ein und es entsteht dabei eine klare Lösung, die sich beim Erkalten trübt und in Wasser gegossen, gelbliche Flocken ausscheidet. Bei der Reaktion konnte ich die Bildung von geringen Mengen Blausäure konstatieren, doch konnte ich weder Ameisensäure noch Oxalsäure nachweisen.

Verhalten der Gutta gegen Brom: Die Gutta wurde in Chloroform gelöst und Brom im Überschusse zugefügt. Schon in der Kälte entwickelte sich dabei Bromwasserstoff, der beim Erwärmen in Strömen entwich. Das Chloroform wurde abdestilliert und der Rückstand versucht in Alkohol zu lösen, er erwies sich unlöslich und wurde daher wieder in Chloroform gelöst und mit Alkohol als weifse Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen konnte ich durch Glühen mit chlorfreiem Kalk und Lösen mit Salpetersäure, mittels Silbernitrat einen Gehalt an Brom nachweisen. Die bromierte Gutta zeigt die elektrischen Eigenschaften der reinen Gutta in noch viel höherem Maafse und ist in den Lösungsmitteln der reinen Gutta löslich. Erwärmt man die bromierte Gutta mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid, so schwillt sie sehr stark auf, um bei anhaltenderem Erwärmen oder an der Luft zu einer braunen Masse zusammen zu sinken. Ein Produkt von konstantem Bromgehalt zu erhalten, war mir bis jetzt nicht möglich.

Einwirkung von Salzsäure: Eine wässrige Lösung von Salzsäure wirkt auf Gutta nicht ein; erst wenn man sie längere Zeit damit in Berührung läfst oder im Rohr auf 120° C. erhitzt, färbt sich die Gutta braun und wird spröde. Die gleichen Eigenschaften erhält sie, wenn man in eine Lösung von Gutta in Chloroform Salzsäuregas einleitet und die Lösung mit Alkohol fällt.

Einwirkung von Nitrosylchlorid: Da Tilden und Shenstone, sowie auch Wallach durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Körper von der Formel $C_{10}H_{16}$ zu krystallisierenden Nitrosochloriden gelangten, glaubte ich nicht unterlassen zu dürfen, die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Gutta zu studieren. Durch Er-

hitzen von Königswasser. Einleiten der Gase in konzentrierte Schwefelsäure bis zur Sättigung und Zersetzen der gebildeten Nitrosulfonsäure mit Kochsalz entwickelte ich Nitrosylchlorid, welches ich in eine Lösung von Gutta in Chloroform einleitete. Die Lösung färbte sich dunkler, ohne dafs dabei die Temperatur wesentlich erhöht wurde. Durch Alkohol wurde aus dieser Lösung ein Körper ausgeschieden, welcher amorph war und sich als stickstofffrei erwies. Es wurde also kein Nitrosochlorid gebildet.

4. Fluavil.

Die alkoholischen Auszüge aus der Guttapercha, aus denen durch rasches Abkühlen das Alban ausgeschieden wurde, enthalten das Fluavil. Der Alkohol wurde abgezogen; er hinterliefs einen harzartigen, gelbbraunen Rückstand, welcher, auf Platinblech verbrannt, ziemlich viel Asche zurückliefs. Der Rückstand wurde mit kaltem Alkohol, in welchem er sich vollständig löste, aufgenommen und in verdünnte Salzsäure gegossen. Der ausgeschiedene, gelbweifse, harzartige Körper wurde auf einem Filter gesammelt, gehörig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol kalt gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt. Nach wiederholtem Auflösen und Fällen wurde das Fluavil aschefrei erhalten. Zuletzt wurde die alkoholische Lösung eingedampft, und, da der Alkohol auf dem Wasserbad nicht vollständig zu entfernen war, im luftverdünnten Raum zur Trockene gebracht.

Das Fluavil stellt nach dieser Behandlung eine dem Kolophonium ähnliche Masse dar, welche sich zu einem gelblichen Pulver zerreiben läfst. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Phenol, sowie in Eisessig und Essigsäureanhydrid, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es mit braunroter Farbe gelöst. Zerreibt man Fluavil mit Zucker und fügt konzentrierte Schwefelsäure zu, so entsteht eine rote Färbung. Der Schmelzpunkt des Fluavils wird von den Autoren verschieden angegeben. Nach Oudemans[1]) liegt er bei 42° C., nach Payen[2]) bei 100—110°. Ich fand, dafs

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, 517.
[2]) Jahresb. d. Chemie 1852, 646.

das über Schwefelsäure wochenlang getrocknete Fluavil zwischen 82—85° C. (unkorr.) schmolz.

Die Analysen derselben Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,3856 g Substanz lieferten 1,0955 g CO_2 und 0,3534 g H_2O
II. 0,2558 g „ „ 0,7283 g CO_2 „ 0,2234 g H_2O
III. 0,2032 g „ „ 0,5816 g CO_2 „ 0,1916 g H_2O

	In Prozenten ausgedrückt, ergiebt dies:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$(C_{10}H_{16}O)^n$
C.	77,48	77,65	78,06	78,28
H.	10,18	9,70	10,47	10,52

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel $(C_{10}H_{16}O)n$ ab.

Da sich das Fluavil in Phenol löst, suchte ich das Molekulargewicht nach der Raoult'schen Methode, aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Phenols zu ermitteln. Die Versuche ergaben mir jedoch Zahlen, welche nicht mit Sicherheit schliefsen liefsen, ob der Ausdruck $C_{20}H_{32}O_2$ oder $C_{40}H_{64}O_4$ der richtige für das Fluavil-Molekül ist.

In Bezug auf die Formel des Fluavils befinde ich mich im Widerspruch mit den Angaben von Oudemans und Baumhauer[1]), welche dem Fluavil die Formel $C_{20}H_{32}O$ geben, während aus den Analysen des Körpers, den ich als Fluavil betrachten mufs, die Formel $C_{20}H_{32}O_2$ resp. $(C_{10}H_{16}O)n$ hervorgeht.

Einwirkung von Salzsäure auf Fluavil: Fluavil wurde in Eisessig gelöst, in diese Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und die mit Salzsäure gesättigte Lösung in Wasser gegossen. Es schieden sich braungelbe Flocken aus, welche in Alkohol sich lösten und nach dem Trocknen zwischen 82—85° C. schmolzen, also unverändertes Fluavil waren.

Acetylierungs-Versuche: Die Versuche wurden mit Eisessig, Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von Natriumacetat, sowie mit Acetylchlorid im Kolben am Rückflufskühler bei einer Einwirkungsdauer von einigen Minuten bis zu 12 Stunden ausgeführt, ohne dafs sie zu einem positiven Resultate führten. Die Versuche welche ich mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und auch mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre bei Temperaturen von 100—150 Grad C. und Einwirkungsdauer von 6—24 Stunden unternahm, lie-

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, 518.

ferten ebenfalls negative Resultate. Es war also nach den angegebenen Methoden nicht möglich den Körper zu acetylieren. —

5. Alban.

Das durch rasches Abkühlen aus den heifsen Alkoholauszügen der Gutta-Percha gewonnene, körnig krystallinische Alban, wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heifsem Alkohol gereinigt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisiert das Alban in kleinen, glänzenden, sehr leichten Schüppchen, welche sich in Äther, Petroläther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Phenol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid lösen.

Es ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien und läfst sich nur schwierig benetzen. Geschmolzen bildet das Alban eine durchsichtige, schwach gelbe, spröde Masse. Vorsichtig erhitzt läfst es sich sublimieren. Den Schmelzpunkt fand ich bei 195 ° (unkorr.) Oudemans[1]) giebt ihn bei 140 ° an, Payen[2]) bei 160 ° C.

Die Analysen des im Schwefelsäure-Exsikkator getrockneten Präparates ergaben:

I. 0,1628 g Substanz verbrannten zu 0,4996 g CO_2 und 0,1521 g H_2O.
II. 0,1657 „ „ „ „ 0,5089 „ „ „ 0,1582 „ „

Daraus berechnet sich das Prozentverhältnis;

	I.	II.	Berechnet für $C_{20}H_{32}O$
C	83,66	83,80	83,30
H	10,38	10,60	11.1

Die Löslichkeit des Albans in Phenol erlaubte Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode vorzunehmen. Die vier Serien von Bestimmungen ergaben;

	Phenol	Substanz	Depression	Molekulargewicht
I.	31,668 g	0,1600 g	0,065 °	597.
II.	31,668 g	0,6026 g	0,225 °	567.
III.	28,20 g	0,2140 g	0.105 °	549.
IV.	28,20 g	0.5990 g	0,275 °	587.

Im Mittel resultiert aus diesen Bestimmungen die Zahl 575. —

Für die Formel

$C_{20}H_{32}O$ verlangt die Theorie 288
für $C_{40}H_{64}O_2$ „ „ „ 576

Es würde demnach dem Alban, welches ich in Händen hatte, die Formel $C_{40}H_{64}O_2$ zukommen.

---

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, 518.
[2]) Jahresb. d. Chemie 1852, 646.

Oudemans und Baumhauer[1]) geben dem Alban die Formel $C_{31}H_{32}O_2$, welche Formel mit meinen Analysen keinesfalls in Einklang zu bringen ist.

Acetylierungs-Versuche: Alban wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, mit entwässertem Natriumacetat versetzt und am Rückflufskühler erhitzt. Nach mehrstündigem Kochen wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und der ausgeschiedene amorphe, weifse Körper durch Auswaschen vollständig von Essigsäure befreit, getrocknet und aus heifsem Alkohol umkrystallisiert. Der gereinigte Körper hatte den Schmelzpunkt 195° C. und war mithin unverändertes Alban. Ich wiederholte die Versuche, indem ich das Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sowohl nur einige Minuten, als auch tagelang fortsetzte; immer wurde schliefslich unverändertes Alban erhalten.

Ebenfalls negativ verliefen die Versuche, welche ich sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr bei Temperaturen von 100° 180° und Einwirkungsdauer von 6 24 Stunden ausführte. Auch beim Erhitzen der ätherischen Lösung des Albans mit Essigsäureanhydrid konnte ich keinen acetylierten Körper erhalten.

Verhalten gegen Brom: In eine Lösung von Alban in Chloroform wurde Brom im Ueberschufs eingetragen und das Chloroform abdestilliert. Dabei entwickelte sich sehr viel Bromwasserstoffsäure und es blieb ein gelb gefärbter Körper zurück, welcher in Alkohol nur schwierig löslich war. Die qualitative Prüfung dieses Körpers ergab einen Bromgehalt, doch ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen ein krystallisiertes oder ein einheitliches Brom-Produkt zu erhalten.

Einwirkung von Hydroxylamin: Alban wurde mit Alkohol und der doppelten Menge salzsaurem Hydroxylamin in einem Kolben am Rückflufskühler, nach Zugabe von etwas Natronlauge, einige Stunden erhitzt. Dann wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, der weifse Niederschlag auf einem Filter gesammelt, und mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erwies sich

[1]) Jahresb. d. Chemie 1859, 518.

der Körper als stickstofffrei, es hatte somit keine Oximbildung stattgefunden.

Einwirkung von Phenylhydrazin. In verdünntem Alkohol suspendiertes Alban wurde mit salzsaurem Phenylhydrazin und einem Ueberschuſs von essigsaurem Natrium in der Wärme behandelt, ohne daſs ein stickstoffhaltiger Körper resultierte.

Einwirkung von Phosphorpentasulfid. Zwei Teile Alban wurden mit einem Teil Phosphorpentasulfid zerrieben und in einer Retorte der Destillation unterworfen. Nach kurzer Zeit bläht sich das Gemisch und es destilliert in geringer Menge ein gelbbraunes, aufserordentlich übelriechendes Oel über. Dieses Destillat wurde mit Wasser sorgfältig gewaschen, dann mit warmer, verdünnter Natronlauge behandelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium, fraktioniert destilliert. Die Destillation beginnt bei 195°—200°, bei welcher Temperatur aber nur geringe Mengen übergehen. Die Hauptmenge des Öles destilliert zwischen 270°—280° C. Das bei dieser Temperatur übergehende Öl ist gelb, leichter als Wasser und zeigt eine grünblaue Fluorescenz, welche besonders gut an der ätherischen Lösung des Öles zu beobachten ist. Erhitzt man das Öl mit Natrium, löst die Schmelze in Wasser und fügt Nitroprussidnatriumlösung zu, so entsteht eine blauviolette Färbung, welche einen Gehalt an Schwefel anzeigt. Leider war die Menge dieses schwefelhaltigen Produktes zu gering, um durch wiederholtes Fraktionieren einen Körper von konstantem Siedepunkt zu geben. Versuche, welche ich unternahm, um eine gröfsere Menge des Körpers darzustellen, ergaben, daſs oben angegebenes Verhältnis zwischen Phosphorpentasulfid und Alban die relativ besten Ausbeuten giebt. Ändert man das Verhältnis, so resultiert beim Erhitzen in der Retorte eine kohlige, blasige Masse und man erhält kein Destillat oder nur Spuren. Immerhin braucht man auch bei den günstigsten Mengenverhältnissen sehr erhebliche Mengen Alban, um eine zur Reindarstellung des Körpers ausreichende Quantität Destillat zu erhalten.

Destillationen mit Zinkstaub. Mit dem vierfachen Gewicht Zinkstaub im Verbrennungsrohr destilliert, liefert das Alban eine geringe Menge eines braunen Öles von aromatischem Geruch. Das durch eine gröfse Anzahl (c. 70) von Destillationen dargestellte Öl wurde über Chlorcalcium getrocknet und der fraktionierten Destillation

unterworfen. Diese beginnt bei 180° C.: das Thermometer steigt fortwährend, ohne bei einer Temperatur stationär zu bleiben. Durch wiederholtes Fraktionieren gelang es mir, zur Analyse ausreichende, zwischen 245°—250° C. und 270°—280° C. übergehende Anteile zu sammeln.

Die Fraktion 245°—250° C., ein gelbes, aromatisch riechendes Öl, lieferte bei der Verbrennung:

I. aus 0,1102 g Substanz 0,3610 g CO_2 und 0,1104 g H_2O
II. „ 0,1582 g „ 0,5200 g CO_2 „ 0,1576 g H_2O.

Diese Zahlen geben auf Prozente ausgerechnet:

	I.	II.
C	89,38	89,63
H	11,13	11,06

Die Fraktion 270°—280° ist ein dickflüssiges braunes Öl, von schwachem, aromatischem Geruch und fluoresciert blaugrün. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0, 1421 g Substanz lieferten 0,4692 g CO_2 und 0,1330 g H_2O
oder in Prozenten ausgedrückt:

C	90,05
H	10,39

Konzentrierte Salpetersäure wirkt auf die Produkte der Zinkstaubdestillation energisch ein: behandelt man die zuerst übergehenden Anteile der fraktionierten Destillation mit Salpetersäure, so nimmt man einen Blumengeruch wahr, während bei der gleichen Behandlung die zuletzt übergehenden Anteile einen unverkennbaren Geruch nach Moschus entwickeln.

Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Alban: Alban wurde unter häufigem Umschütteln mit konzentrierter Salpetersäure bei mäfsiger Wärme behandelt, bis alles Alban in Lösung gegangen war. Die ganze Operation nahm einige Tage in Anspruch. Läfst man die Lösung erkalten, so scheidet sich eine gelbliche, flockige, amorphe Masse aus. Die Lösung wurde noch heifs in viel Wasser gegossen, der ausgeschiedene flockige Niederschlag zuerst durch Dekantieren und nachher auf dem Filter solange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis mit Diphenylaminschwefelsäure keine Salpetersäure-Reaktion mehr wahrzunehmen war.

Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist gelblich und amorph und erwies sich nach der Lassaigne'schen Methode[1]) geprüft als stickstoffhaltig. Es schmilzt unter Aufblähen bei 188° C. (unkorr.) und löst sich mit rotbrauner Farbe in Alkalien und Alkalicarbonaten. Es ist etwas löslich in Wasser und erteilt demselben saure Reaktion. Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelsäure lösen in der Kälte, Salpetersäure beim Erwärmen. Aus der Lösung in Schwefelsäure fällt Wasser den Körper unverändert wieder aus.

Die Analysen des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergaben folgende Resultate:

I. 0,1892 g Substanz lieferten 0,4064 g CO_2 und 0,1256 g H_2O
II. 0,1402 g „ „ 0,3020 g CO_2 „ 0,0950 g H_2O
III. 0,1170 g „ „ 0,2530 g CO_2 „ 0,0745 g H_2O

Die Stickstoffbestimmung nach Kjehldahl ausgeführt, ergab einen Stickstoffgehalt von 3,98 Proz.

	I.	II.	III.	IV.
C.	58,56	58,74	58,97	— Proz.
H.	7,48	7,53	7,36	— „
N.	—	—	—	3,98 „

Die Versuche, den Körper zu krystallisieren, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Alban: Alban wurde mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Glasrohre auf 150° C. erhitzt. Nach 24stündigem Erhitzen war der ganze Inhalt strahlig erstarrt. Der Inhalt der Röhren, welche beim Öffnen nur einen unbedeutenden Druck enthielten, wurde nun mit Wasser versetzt; es schied sich dadurch ein weifser, flockiger, amorpher Körper aus, welcher mit heifsem Wasser sorgfältig ausgewaschen wurde. Dieser Körper löst sich in kaltem Alkohol und krystallisiert daraus in rein weifsen, feinen, verfilzten oder strahlig angeordneten Nädelchen. Wasser scheidet den Körper aus der alkoholischen Lösung in amorphem Zustande aus. Löst man den Körper in starkem Alkohol, so dauert es sehr lange, bis die Krystallisation anfängt. Schneller erfolgt die Krystallisation, wenn man den Körper in starkem Alkohol löst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 48, 367.

versetzt und die Trübung durch einen geringen Alkohol-Zusatz aufhebt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren fängt dieser Körper bei 158° C. (unkorr.) an zu schmelzen und ist bei 164° C. (unkorr.) vollständig zu einer klaren, dicken, gelblichen Flüssigkeit geschmolzen. Auf Platin verbrennt er leicht mit rufsender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Die Verbrennungen ergaben:

I. aus 0,0585 g Substanz 0,1850 g CO_2 und 0,0710 g H_2O

II. aus 0,0690 g Substanz 0,2180 g CO_2 und 0,0830 g H_2O

oder in Prozenten ausgedrückt:

	I	II
C	86,15	86,19
H	13,48	13,38

Dieser Körper, den ich als „Albene" bezeichne, wäre demnach als ein Kohlenwasserstoff zu betrachten und hatte also die alkoholische Kalilauge in diesem Falle reduzierend eingewirkt.

Der neue Kohlenwasserstoff ist rein weifs, geruch- und geschmacklos und besitzt ein aufserordentlich geringes Gewicht. Er ist sehr leicht löslich in Methyl-, Äthyl-, und Amylalkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Petroläther, Eisessig, Benzol, Terpentinöl und mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Beim Auflösen in Schwefelsäure ist kein Geruch nach schwefliger Säure wahrzunehmen.

II. Reine Gutta-Percha.

Untersuchung reiner Gutta-Percha von Payena Leerii.

Durch die Forschungen, welche Dr. W. Burck[1]) von Buitenzorg vor ungefähr 10 Jahren in den Gutta-Percha-Distrikten Sumatras angestellt hat, ist es festgestellt, dafs die Gutta-Percha-Sammler nie oder nur ausnahmsweise reine Gutta-Percha auf den Markt bringen. Ein einzelner Baum liefert dem Sammler eine zu geringe Menge Gutta-Percha; daher mischt er den von verschiedenen Bäumen gesammelten Milchsaft zusammen, so dafs das Handelsprodukt aus mehreren Sorten Gutta-Percha besteht. Neben diesem Mischen der

[1]) Dr. W. Burck, Rapport sur son exploration dans les Padang'sche Bovenlanden à la recherche des espèces d'arbres qui produisent la gutta-percha. Saigon 1885.

verschiedensten Gutta-Percha-Sorten, wird die Handelswaare noch in ausgiebigster Weise verfälscht. [1])

Es schien mir daher nicht ohne Interesse, die Bestandteile einer unvermischten, von einem bestimmten Baume gesammelten Gutta-Percha darzustellen und mit denjenigen der Handelsware zu vergleichen; um so mehr, als Herr Prof. Dr. Tschirch aus Indien Muster von reiner Gutta-Percha, wie sie nur äufserst schwierig und durch persönliches Sammeln erhältlich ist, mitgebracht hatte und mir diese zur vergleichenden Untersuchung in dankenswertester Weise zur Verfügung stellte.

Die Muster, welche ich untersuchte, stammten von *Payena Leerii* und besafsen braungelbe Farbe. Eine Probe war elastisch und zäh, während die andere spröde war und beim Zerschneiden teilweise bröckelte.

Ich behandelte jede der beiden Proben für sich nach der gleichen Weise, nach welcher ich die Handels-Gutta-Percha auf ihre Bestandteile verarbeitet hatte. Auch bei diesen von *Payena Leerii* abstammenden Gutta-Perchen fand ich in beiden Mustern, neben der Gutta den eigenthümlichen, aus der Chloroformlösung durch Alkoholzusatz fädig ausfällbaren Körper, den ich bei der Handels-Guttapercha beschrieben habe.

Gutta, Alban und Fluavil der beiden Muster stimmten im Schmelzpunkt und in ihren allgemeinen Eigenschaften vollkommen mit einander überein; sehr verschieden waren hingegen die beiden Proben in Bezug auf die Mengenverhältnisse des Albans zum Fluavil. Während in dem Muster, welches zähe Konsistenz besafs, das Alban in gröfserer Menge als das Fluavil vorhanden war, trat in der spröden, bröckligen Probe die Menge des Albans gegen diejenige des Fluavils sehr zurück.

Das Resultat der Verbrennungen war folgendes:

1. Gutta aus reiner, nur von *Payena Leerii* gesammelter Gutta-Percha.

0,1054 g Substanz lieferten 0,3413 g CO_2 und 0,1098 g H_2O oder in Prozenten:

	Gefunden:	Berechnet:
C	88,31	88,23
H	11,51	11,73

[1]) Tschirch, Indische Nutz- und Heilpflanzen,

2. Alban aus reiner, nur von *Payena Leerii* gesammelter Gutta-Percha.

I. 0,1761 g Substanz lieferten 0,5390 g CO_2 und 0,1809 g H_2O.
II. 0,1194 „ „ „ 0.3655 g „ „ 0,1204 „ „
oder in Prozenten:

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C	83,47	83,50	83,30
H	11,41	11,20	11,10

3. Fluavil aus reiner, nur von *Payena Leerii* gesammeltes Guttapercha.

0,1963 g Substanz lieferten 0.5624 g CO_2 und 0,1827 g H_2O
oder in Prozenten:

gefunden	berechnet
C 78,12	78,28
H 10,34	10,52

Die aus der von *Payena Leerii* herrührenden Guttapercha dargestellten Körper stimmen also mit denjenigen der untersuchten Handelswaare auch in der Elementarzusammensetzung überein.

Wie die Verhältnisse bei den andern Guttapercha-Sorten liegen, werde ich durch spätere Untersuchungen an dem weiteren, reinen Material, welches mir durch die Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. Tschirch zur Verfügung steht, festzustellen suchen.

Wenn ich die Resultate der vorliegenden Untersuchung zusammenfasse, so ergeben sich folgende Thatsachen:

1. Die Guttapercha besteht aus den wohl charakterisierten Körpern Gutta, Alban und Fluavil, daneben enthielt sie Guttan, einen sehr unbeständigen, in seinen physikalischen Eigenschaften der Gutta ähnlichen Körper. Ferner enthält die Rohguttapercha des Handels Gerbstoffe, Salze und zuckerähnliche Substanzen. Flüchtiges Öl und Pflanzensäuren konnten nicht nachgewiesen werden.

2. Die Gutta ist ein rein weifser, amorpher Kohlenwasserstoff von der Formel $(C_{10}H_{16})n$ und jedenfalls hohem Molekulargewicht. Sie ist nicht so unbeständig wie das Guttan, schmilzt bei 53° C. und bindet Brom unter Bromwasserstoffentwicklung. Durch Luft und Licht wird die reine Gutta nach einiger Zeit verändert, indem sie gelb, zerreiblich, teilweise löslich in Alkohol und Kalilauge und zum

Teil in Benzol löslich wird. Bei Abschluß von Luft und Licht hält sich die reine Gutta monatelang unverändert.

3. Bezüglich des Albans ist festgestellt, daß ihm die Formel $C_{40}H_{64}O_2$ zukommt und der Schmelzpunkt bei 195° C. (unkorr.) liegt. Durch Destillation mit Phosphorpentasulfid kann ein schwefelhaltiges Öl gewonnen werden; Salpetersäure liefert einen stickstoffhaltigen Körper. Brom wirkt unter Bromwasserstoffentwicklung auf Alban ein, ohne daß jedoch nach den bisherigen Versuchen ein krystallisiertes Bromprodukt erhältlich war. Hydroxylamin und Phenylhydrazin blieben nach den angewandten Methoden ohne Einwirkung. Nach den gebräuchlichen Verfahren läßt sich Alban nicht acetylieren. Die Destillation mit Zinkstaub liefert flüssige Kohlenwasserstoffe, auf welche rauchende Salpetersäure unter Bildung angenehm nach Blumen bezw. Moschus riechender Körper einwirkt. Mit alkoholischem Kali 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° C. erhitzt, gelangt man vom Alban zu einem Kohlenwasserstoff, dem Alben, welchen näher zu studieren ich mir vorbehalten möchte.

4. Das Fluavil ist gelb, amorph, besitzt die Formel $(C_{10}H_{16}O)n$ und schmilzt zwischen 82°—85° C. (unkorr.). Bis jetzt ist es mir nicht gelungen chemische Verbindungen desselben darzustellen.

5. Der fädige Körper, den ich mit Guttan bezeichnet habe, zeigt in manchen Beziehungen Ähnlichkeit mit der Gutta, ist jedoch sehr unbeständig. Die abweichenden Angaben der Autoren über die Gutta finden vielleicht eine Erklärung dadurch, daß ihre Gutta in Folge eines Gehaltes an Guttan andere Eigenschaften aufwies und die angegebene ausserordentlich grosse Unbeständigkeit der Gutta auf diesen Gehalt an Guttan zurückzuführen ist.

5. Gutta, Alban und Fluavil, aus der von *Payena Leerii* gesammelten Gutta-percha dargestellt, unterscheiden sich in keiner Weise von den aus der Handelsware dargestellten Körpern.

6. Von den beiden von *Payena Leerii* abstammenden Guttaperchaproben, war die eine spröde und wies einen bedeutend höhern Fluavilgehalt auf, als die andere. Beide Proben, von *Payena Leerii* in Sumatra selbst gesammelt, waren, wie mir Herr Prof. Dr. Tschirch mitteilt, anfänglich in Bezug auf Zähigkeit und Elastizität vollkommen gleichwertig und sind unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt worden. Es muß also nachträglich in der einen Probe eine Fluavil-

bildung eingetreten sein. Aus welchem Grunde diese nur bei der einen Probe und bei der andern nicht vor sich gegangen ist, kann ich mir nicht erklären. Vielleicht läfst sich die oft angeführte Verfälschung der Guttapercha mit Dammarharz, von der auch Burck spricht, wenn auch nicht immer, so doch bisweilen auf eine solche nachträgliche Fluavilbildung zurückführen, denn das Fluavil ist wie ein Harz leicht in Alkohol löslich.

7. In Bezug auf den Wert der einzelnen Bestandteile für die Handelsware, lassen sich durch einen Vergleich der untersuchten Muster einige Schlüsse ziehen. Da die Gutta im allgemeinen die charakteristischen Eigenschaften der Guttapercha, d. h. Dehnbarkeit, Elastizität und das Vermögen, bei Temperaturerhöhung plastisch zu werden, besitzt, fällt diese von vorneherein aufser Betracht und es bleibt nur noch zu ermitteln, in welcher Weise Alban und Fluavil die Eigenschaften der Guttapercha beeinflussen.

Die untersuchte Handelsware, welche in jeder Beziehung die Eigenschaften einer guten Guttapercha besafs, enthielt neben einer unbedeutenden Quantität Fluavil, erhebliche Mengen Alban. Auch die Probe der reinen Guttapercha von Payena Leerii, welche ebenfalls den Ansprüchen, die an eine gute Guttapercha gestellt werden, entsprach, enthielt mehr Alban als Fluavil. Die andere Probe von Payena Leerii hingegen, welche nur geringe Mengen Alban, dafür aber sehr viel Fluavil enthielt, war nicht mehr zähe und elastisch, sondern spröde und brüchig. Es scheint daher, dafs das Alban die guten Eigenschaften der Guttapercha nicht beeinträchtigt, vielleicht sogar für eine gute Handelsware notwendig ist; dafs aber das Fluavil, sobald es in beträchtlichen Mengen auftritt, den Wert der Guttapercha herabsetzt.

8. Gegen chemische Agentien sind sämtliche Bestandteile der Guttapercha sehr widerstandsfähig und ist es gerade diese Eigenschaft, welche die Guttapercha wertvoll und unentbehrlich macht. Diese wertvolle Eigentümlichkeit wird leider beeinträchtigt durch die Thatsache, dafs Luft und Licht die Guttapercha verändern und zwar ist es die Gutta und das Guttan, welche sich unter dem Einflufs von Luft und Licht verändern. Aufser durch diese Einwirkung scheinen, wie aus den Untersuchungen von Hofmann über die veränderte

Guttapercha der ostindischen Telegraphen-Kabel zu entnehmen ist, auch elektrische Einflüsse ähnliche Umsetzungen zu bewirken.

Ob Beziehungen zwischen den harzartigen Umsetzungsprodukten der Gutta sowie des Guttans und dem Fluavil und Alban bestehen, welcher Art diese sind und auf welche Weise dieser Veränderung aufser durch Vulkanisieren vorgebeugt werden kann, werde ich durch spätere Untersuchungen festzustellen suchen.

B. Botanischer Teil.

Obschon im Jahre 1843 zum ersten Male Guttapercha nach Europa exportiert wurde, blieb die Pflanze, welche diesen, in kurzer Zeit unentbehrlich gewordenen Stoff liefert, noch fünf Jahre lang unbekannt.

Im Jahre 1848[1]) fand Th. Lobb, welcher als Botaniker für das Haus Versch reiste, auf der Insel Singapore zum ersten Male einen Guttapercha liefernden Baum. Durch die Vermittelung dieses Reisenden und besonders durch diejenige eines in Singapore ansässigen Arztes, Namens Oxley, erhielt der Direktor des botanischen Gartens in Kew, Sir William Jackson Hoocker, Blätter und Blüten tragende Zweige dieses Baumes. Hooker beschrieb ihn im Journal of Botany[2]) unter dem Namen *Isonandra Gutta*.

Man glaubte nun den Guttapercha-Lieferanten gefunden zu haben: es erschienen jedoch auf dem europäischen und amerikanischen Markte unter dem Namen Guttapercha Produkte von so verschiedenen Eigenschaften, dafs nicht mehr angenommen werden konnte, dafs die in ihren Eigenschaften so variierende Ware von ein und derselben Pflanze herstamme und man fragte sich daher, ob *Isonandra Gutta* (Hook.) wirklich die einzige Guttapercha liefernde Pflanze sei.

Zahlreiche Forscher, wie Teysmann, Binnendyk, James Mottley, de Vriese, suchten diese Frage zu lösen, jedoch ohne zu sicheren Resultaten zu gelangen. Später beschäftigte sich Beauvisage[3]) mit der Frage, er konnte sie aber auch nicht endgiltig entscheiden, im Gegenteil äufsert er sich in seiner Schrift folgendermafsen:

„Des le début de l'histoire de la guttapercha nous ne trouvons qu'obscurité et confusion quant à son origine botanique. Cette obscurité et cette confusion ne feront que s'accroître à mesure que nous avancerons dans cette étude.“

---

[1]) Dr. H. Burck, Rapport sur son exploration dans les Padangsche Bovenlanden à la recherche des espèces d'arbres qui produisent la guttapercha. Saigon Imprimerie coloniale 1885.

[2]) London, Journal of Botany 1848, 463.

[3]) G. C. E. Beauvisage, Contribution à l'étude des origines botaniques de la Guttapercha. Paris 1881.

Dr. M. Treub, der Direktor des botanischen Gartens in Buitenzorg, suchte die Kenntnis über die Herkunft der Guttapercha in der Weise zu fördern, dafs er in den Guttapercha-Distrikten Proben von Guttapercha mit Herbariummaterial der dazu gehörigen Bäume sammeln liefs. Doch leistete gerade das Herbariummaterial nicht die gewünschten Dienste, da, weil Blüten und Früchte fehlten, keine einzige Art bestimmt werden konnte.

Ueberzeugt von der Wichtigkeit der Frage beauftragte die Regierung von Niederländisch Indien Herrn Dr. W. Burck, den Guttapercha liefernden Bäumen in Sumatra nachzuforschen. Während eines mehrmonatlichen Aufenthaltes in den Urwäldern Sumatras gelang es diesem Forscher, festzustellen, welche Pflanzen zur Guttapercha-Gewinnung herangezogen werden. Er veröffentlichte die Resultate seiner Forschung in einer im Jahre 1884 in Batavia erschienenen Schrift: „Rapport omtrent een ondenzoek naar de Getah-pertja-produceerende boomsorten in de Padangsche Bovenlanden."

Burck machte zugleich aufmerksam, dafs aller Wahrscheinlichkeit nach die *Isonandra Gutta Hooker (Palaquium Gutta)*, welche von jeher als Guttapercha-Baum bezeichnet worden war, nicht mehr in wild wachsendem Zustande vorkommt und dafs folglich die Guttapercha des Handels nicht von diesem Baume herstammen kann. Er stellte ferner fest, dafs die Guttapercha liefernden Pflanzen ausschliefslich der Familie der Sapotaceen angehören und überhaupt alle Sapotaceen durch Einschnitte in die Rinde einen Milchsaft liefern, welcher mehr oder weniger der Guttapercha ähnlich ist, dafs jedoch der Milchsaft von *Sideroxylon, Chrysophyllum* und *Mimusops* keinen Wert für die Industrie hat und von den Eingeborenen auch gar nicht gesammelt wird.

Als eigentliche Guttaperchapflanzen bezeichnet er: *Palaquium oblongifolium, Palaquium Borneense, Palaquium Treubii, Palaquium Gutta, Payena Leerii.*

Da nach der Einsammlungs-Methode der Eingeborenen eine vollständige Vernichtung der Guttapercha-Bäume (Burck schätzt die Zahl der jährlich auf Borneo gefällten Getah-Bäume auf 26 Millionen) in kürzester Zeit mit Sicherheit vorauszusehen ist, und eine Verbesserung der Einsammlungs-Methode sich als undurchführbar erwies, fing man im Jahre 1884 an, Bäume anzupflanzen. Die ersten Versuche in Sukadana, Pontianak und Sambas auf West-Borneo scheiterten, weil die Pflanzungen in zu geringer Höhe angelegt worden waren. Bessere Erfolge erzielte man auf West-Java, wo oben genannte Bäume kultiviert werden. (Abbildungen von Guttaperchaplantagen von *Palaquium Gutta Burck* und von *Payena Leerii Burck* finden sich in Tschirch, Indische Nutz- und Heilpflanzen Taf. 126 und 127.)

Herr Prof. Dr. Tschirch hatte die Güte, mir sicher bestimmtes Material von *Palaquium Gutta* und *Payena Leerii*, welches er aus Java

mitgebracht hatte, zur mikroskopischen Untersuchung der Milchschläuche, deren Anordnung und Verlauf zur Verfügung zu stellen.

Palaquium Gutta (Isonandra Gutta Hook.)

„*Arbor elata, ramuli juniores rubiginoso-pubescentes. Folia modice petiolata, sub-coriacea, obovata-oblonga, supra viridia, subtus aureo-nitentia, breviter acuminata, 11 cm longa, supra medio 4½ cm lata, basi in petiolum gracilem 1,5—2,5 cm longum attenuata, nervis lateralibus crenatis, parallelis subhoricontali-patentibus 20- 30 utrinque in folii substantiam immersis vix conspicuis. Alabastrum ellipsoideum. Flores axillares, saepius in axillis foliorum delapsorum fasciculati. Fasciculi 2—6 flori. Flores 2 mm longi, pedunculati. Pedunculi 3 mm. Calyx ellipsoideo-campanulatus, laciniis ovatis, aureo-nitidis, exterioribus coriaceis subvalvatis, interioribus tenuioribus. Corolla subrotata; tubo calycem vix superante, laciniis tubo aequilongis, lanceolato-ovatis vel ellipticis, obtusis, patentibus. Stamina 12 biseralia. Filamenta aequalia filiformia laciniis corollae aequilonga. Antherae ovatae, glabrae, acutae. Ovarium subglobosum pubescens. Stylus filiformis staminibus longior. Stigma obtusum. Bacca carnosa, ovoidea calycis laciniis suffulta fusco-tomentosa, 3,5 cm longa, 2,5—3 cm lata, pluribus loculis abortientibus obsoletis. Semina 1, 2, vel 3 ellipsoidea vel a latere compressa testa crustacea nitida, hilo magno, seminis superficiei majorem partem obtegente*".[1]) (Abbild. Tschirch, Indische Nutz- und Heilpflz. Tafel 126.)

6 mm dicker Zweig, Alkoholmaterial: Unter den kaum verdickten Zellen der Epidermis, die zum Teil abgeworfen ist, liegt ein aus wenigen Zellreihen bestehender Kork. Die Mittelrinde besteht aus tangential gestrecktem Parenchym und schliefst nach Innen mit einem ununterbrochenen Ringe von Bastzell- und Sklereidengruppen, dem gemischten Ringe[2]) ab. Sie enthält Milchröhren, welche tangential gestreckt sind. Im Parenchym der sekundären Rinde liegen zahlreiche Bastfasergruppen und Milchschläuche, die sich in Form und Gröfse wenig von denjenigen der primären Rinde unterscheiden, aber in geringerer Zahl vorhanden sind. Auf die

[1]) Dr. W. Burck, Sur les sapotacées des Indes Neerlandaises. Annales du Jardin botanique de Buitenzorg Vol. V. I. partie pg. 24.
[2]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie pg. 389.

sekundäre Rinde folgt ein mächtiger Holzkörper mit zahlreichen, zu Gruppen vereinigten weiten Gefäfsen, die oft durch gelbbraunes, in Alkohol unlösliches Gummi verstopft sind. Die Zellen des Holzparenchyms sind isodiametrisch, in der Nähe der Gefäfse gestreckt und haben ziemlich stark verdickte Wandungen. Markstrahlen sind nicht oder kaum zu erkennen; Milchröhren fehlen dem Holzkörper vollständig (Tafel 1).

Das Mark ist durch die grofse Anzahl der Milchröhren ausgezeichnet und besteht aus dünnwandigen, isodiametrisch polyedrischen oder rundlichen Zellen (Tafel 1).

Die Milchröhren sind überall leicht kenntlich an ihrem körnigen Inhalt; die Wandungen unterscheiden sich in der Dicke nicht von denjenigen der umliegenden Zellen. Der Querschnitt ist bei den Milchröhren des Markes rund; bei denjenigen der Rinde meist in tangentialer Richtung gestreckt; die Weite beträgt durchschnittlich 25 Mikromillimeter. Der Inhalt der Milchröhren ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, hingegen leicht löslich in Chloroform.

Das Blatt: In dem besonders an der Unterseite des Blattes stark hervortretenden Hauptnerven finden sich in dem unter der Epidermis befindlichen weitmaschigen Gewebe ziemlich spärlich eingestreute Milchröhren; die gröfsere Zahl derselben liegt in dem vom Holzkörper eingeschlossenen Marke.

Im Mark bemerkt man überdies isolierte Siebstränge, die im Längsschnitte deutlich Siebröhren erkennen lassen. Der Bau der Gefäfsbündel ist hier dah r als ein bicollateraler zu bezeichnen. Bicollaterale Bündel finden sich auch[1]) bei den Solaneen, Cichoriaceen, Asclepiadeen, Apocyneen.

In dem der Blattunterseite entsprechenden Teil der Nerven sind fast keine, oder nur spärlich Milchröhren vorhanden.

Das Blatt selbst ist bifacial gebaut; unter der zweireihigen Epidermis liegt eine Reihe verhältnismäfsig kurzer Palissadenzellen, auf welche das lockere Gewebe des Schwammparenchyms folgt. Die Epidermis der Blattunterseite ist einreihig; aus ihr entspringen T-förmige, einzellige Haare.

---

[1]) Tschirch, angewandte Pflanzenanatomie pg. 365.

Die Milchröhren laufen mit den Nerven vereint, zweigen ab und treten in die Blattfacetten über. Sie sind in ihrem ganzen Verlaufe gleich dick, sind ungegliedert und anastomosieren nicht untereinander. Sie finden sich sowohl im Palissadengewebe als auch im Merenchym und endigen stumpf und blind. (Tafel 2) Ansatzstellen an die Palissaden, wie sie Haberlandt[1]) bei *Euphorbia Myrsinites, Euphorbia biglandulosa, Ficus nitida* und *Hypochaeris radicata* beobachtet hat, konnte ich nicht finden.

Ansatzstelle des Blattstieles: Bei der Ansatzstelle des Blattes biegen im Zweige sowohl die Milchröhren der Rinde, als auch diejenigen des Markes ab und laufen im Blattstiel weiter. —

Faßt man diese Beobachtungen zusammen, so ergiebt sich:

Die Milchschläuche von *Palaquium Gutta Burck* befinden sich nicht nur in der primären und sekundären Rinde, sondern liegen auch in reichlicher Menge im Marke. Sie treten aus dem Zweige in den Blattstiel und in das Blatt über, sind mit den Nerven vereinläufig, biegen ab und verlaufen mit stumpfen und blinden Endigungen sowohl im Palissadengewebe als auch im Merenchym.

Die Milchröhren sind ungegliedert, gehören also zu der gleichen Gruppe wie diejenigen der Euphorbiaceen, Urticaceen, Apocyneen und Asclepiadaceen.[2]) Sie sind in ihrem Verlaufe gleich weit und unterscheiden sich in Bezug auf die Wandung nicht von dem übrigen Zellgewebe. Sie sind, wie Schnitte durch die Blattknospe zeigen bereits in den jüngsten Stadien angelegt.

Payena Leerii (*Keratophorus Leeru Hasskarl*).

„Folia e basi acuta ovalia v. ovali-oblonga, apice subito in acumen breve attenuata, coriacea, integerrima, margine subundulata, glabra, supra lucida, 5—10 cm. longa, 2,5—4 lata, nervo medio supra prominuto, subtus prominente, nervis costalibus fere in folii substantiam immersis vix conspicuis, rectis patentibus ad marginem fere percurrentibus ibique arcuatim unitis. Petiolus tenuis 5—7 mm. longus,

[1]) Haberlandt, Physiologische Pflanzenanatomie 1884, 226.
[2]) Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie, pg. 526.

Florum fasciculi ad apices ramulorum brevium conferti axillares saepius ex axillis foliarum delapsorum 4—8 flori. Calycis lacuiae, rotundatae, ovatae, aureo-sericeae, subaequilongae, coriaceae, 3 mm. longae. Corolla fere duplo longior extus et intus glabra, tubo 2 mm. longo; laciniis 8 oblongo-lanceolatis, obtusis 3 mm. longis. Stamina 16; filamenta antheris subaequilonga glabra, antherae ovatae, basi cordatae, connectivo adpresse-ferrugineo-piloso, supra loculos producto et apice penicellato. Ovarium conicum pilis carnosi obovato-oblongi, conici media saepius leviter curvati 3—4 cc. longi, styli rudimento apiculati. Semen unicum tereti-oblongum, 18—25 mm. longum, hilo oblongo-laterali; testa coriacea nitida, fusca; albumen copiosum, albidum, corneum embryonem includens ejusdem longitudinis; cotyledones carnosae applicativae, radicula teres.“[1]) (Abbildung einer Plantage von *Payena Leerii*. Tschirch, Indische Nutz- und Heilpflanzen Tat. 127.)

Die Milchröhren finden sich zahlreich in der primären, weniger zahlreich in der sekundären Rinde, sie sind wie bei Palaquium Gutta reichlich im Mark vorhanden. Durch den Blattstiel treten die Milchschläuche in das Blatt über und verlaufen im Mesophyll. Sie sind ungegliedert, ihre Wandungen unterscheiden sich nicht von denjenigen der umliegenden Zellen.

Palaquium Treubii

„*Arbor alta; ramuli juniores rubiginoso-pubescentes. Folia longe-petiolata, obovata, coriacea supra viridia subtus aureo-nitentia dein glabrescentia, apice breviter cuminata vel rotundata, 18—20 cm longa, 9 cm lata, basi acuta in petiolum longum 4—5 cm decurrentia, nervis lateralibus subtilibus armatis, patulis 13—16 utrinque in facie superiora et in dorso prominutis. Flores axillares saepius in axillis foliorum delapsorum fasciculati. Fasciculi 2—7 flori. Flores 10 mm pedunculati. Pedunculi 6 mm. Calyx ovoideo-campanulatus, laciniis late-ovatis, subcoriaceis, interioribus tenuioribus. Corolla subrotata;*

[1]) W. Burck, Sur les Sapotacées. Annales d. Jard. botanique de Buitenzorg Vol. V. 1 partie pg. 56.

tubo calycem aequante laciniis ovatis, obtusis patentibus tubo aequilongis. Stamina 12 bi-serialia. Filamenta aequalia, filiformia, glabra corollae laciniis aequilonga. Antherae glabrae, ovatae, acuminatae. Ovarium subglobosum, pubescens. Stylus filiformis staminibus longior; stigma obtusum. Bacca carnosa, ovoidea vel subglobosa calycis laciniis suffulta atro-purpurea tomentosa, 3,5 cm longa, 2,5—3,5 lata. Semen unicum (semper?) ellipsoideum hilo magno pro dimidio obtectum in altera parte testa nitida".[1])

Von *Palaquium Treubii* stellte mir Herr Prof. Dr. Tschirch in Java angefertigte Querschnitt- und Längsschnitt-Präparate zur Verfügung, an denen ich Gelegenheit hatte, zu konstatieren, dafs die Milchschläuche in Art, Beschaffenheit und Anordnung mit denjenigen der beiden anderen Guttapercha-Pflanzen übereinstimmen.

Die anatomischen Verhältnisse dieser Guttapercha-Pflanzen lassen die jetzt gebräuchliche Art der Milchsaftgewinnung unzweckmäfsig erscheinen. Die Eingebornen gewinnen die Guttapercha in der Weise,[2]) dafs sie die Bäume fällen, Einschnitte in die Rinde machen, den Milchsaft, welcher in kurzer Zeit diese Einschnitte füllt, mit einem an der Spitze hakenförmig gebogenen Instrumente so gut wie möglich herauskratzen und in aus der Spatha der Pinangpalme (*Areca Catechu*) hergestellten Spitzbeuteln sammeln. Diese Gewinnungsweise ist anschaulich dargestellt auf Taf. 128 von Tschirch's Ind. Nutz- und Heilpflanzen.

Dafs ein Baum bei solcher Behandlung keine grofse Ausbeute an Guttapercha liefert, liegt auf der Hand. Burck hat die Menge, welche ein Baum den Sammlern liefert, bestimmt. Er fand, dafs

ein Baum von 60 cm Umfang 239 g
„ „ „ 40 cm „ 160 g
„ „ „ 220 cm „ 190 g

kleine Bäume 22 bis 45 g lieferten.

---

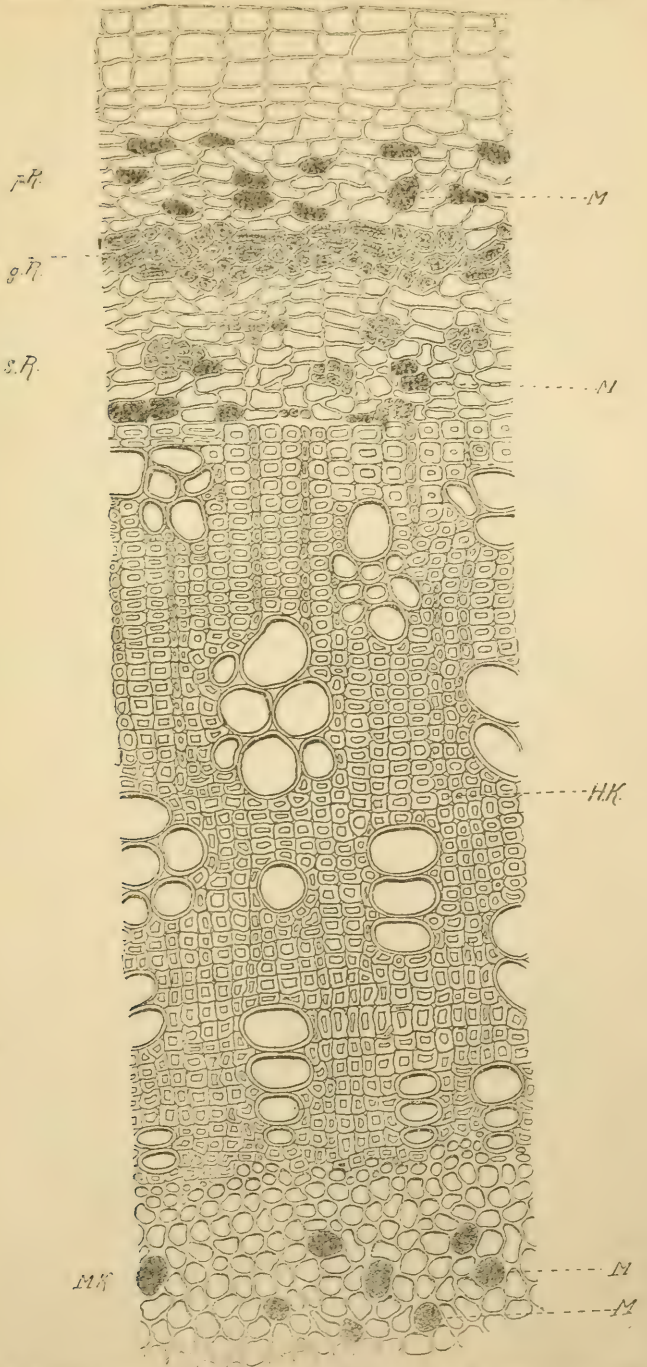
[1]) W. Burck, Sur les Sapotacées, pag. 27.
[2]) Burck, Rapport sur son exploration dans les Padangsche Bovenlanden, pag. 33.

Er empfiehlt auf Grund von Versuchen, in den lebenden Baum Einschnitte in Gestalt eines V zu machen, da man auf diese Weise 1400 g von einem Baume jährlich gewinnen und diese Gewinnung 3—4 Jahre ohne Schaden fortsetzen kann.

Da das Mark Milchröhren in grofser Zahl enthält, so läfst sich die Ausbeute vielleicht noch dadurch steigern, dafs man die Bäume bis in das Mark anbohrt, wie das schon bei der Gewinnung des Lärchen-Terpentins geschieht.

Tafel I.

Querschnitt durch einen 6 mm dicken Zweig von Palaquium Gutta.

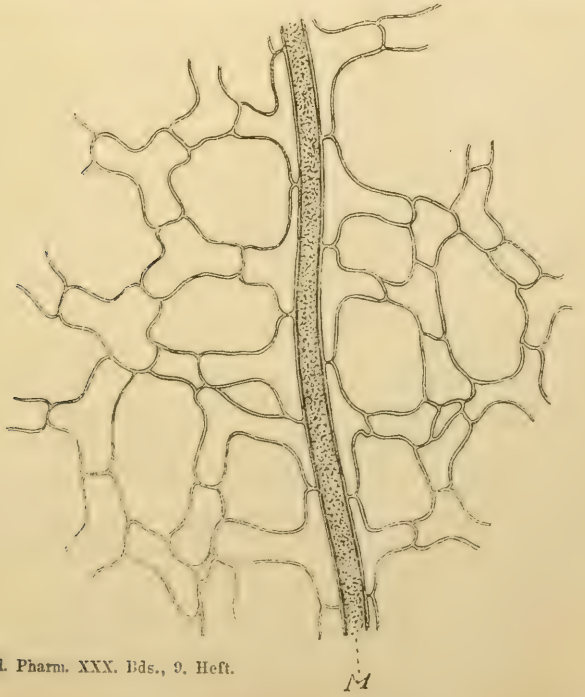


M. Milchschläuche. p R. primäre Rinde. g R. gemischter Ring.
s R. secundäre Rinde. H K. Holzkörper. M K. Mark.

Tafel II.

Endigungen v. Milchschläuchen im Merenchym d. Blattes v. Palaquium Gutta.

Verlauf eines Milchschlauches im Merenchym. M. Milchschlauch.



Über das Santonin II.

Von Privatdozent Dr. Joseph Klein in Darmstadt.

(Eingegangen den 30. X. 1892.)

Die vorliegende Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Santonin[1]) erörtert das Verhalten des Santonins gegenüber Brom und Chlorwasserstoffsäure, womit die Frage nach dem Sättigungsgrad der Kohlenstoffatome verbunden ist. Denn unter der Voraussetzung, dafs das Santonin ein Dimethylnaphtalin-Abkömmling ist, ergeben sich für den hydrierten Dimethylnaphtalinkern des Santonins 16 Wasserstoffatome, während auf den vollständig hydrierten Kern 20 gerechnet werden müssen. Die Gegenwart doppelter Bindungen in dem Santonin wird also durch das Verhalten gegen Brom und Salzsäure und aufserdem durch die refraktometrische Methode zu konstatieren sein. Schon von vornherein will ich erwähnen, dafs die Resultate dieser ersten Prüfung gegen die von Cannizzaro und Grassi-Cristaldi aufgestellten Konstitutionsformeln und für die in meiner ersten Abhandlung dargelegte Auffassung sprechen, dafs das Santonin in naher Beziehung zu den Terpenen stehe. Gleichzeitig verknüpft sich mit dem Folgenden auch die Frage nach der Natur des Photosantonins, der Photo- und der Isophotosantonsäure.

Einwirkung von Brom auf Santonin.

Santoninacetatdibromid $C_{15}H_{18}O_3 . C_2H_4O_2 . Br_2$.

Nach Cannizzaro und Sestini[2]) soll beim Zusammenbringen von Brom und Santonin in eisessigsaurer Lösung ein rotes krystallisiertes Produkt von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_3 . Br_2$ sich ausscheiden. Bei den vielen angestellten Versuchen konnte eine derartige Verbindung von mir aber nicht erhalten werden.

Die Versuche wurden mit Mengen von 1 Mol. Santonin + 1 Mol. und + 2 Mol. Brom in eisessigsaurer Lösung ausgeführt. Die Reaktionsprodukte erwiesen sich nach allen ihren Eigenschaften als identisch, so dafs für die Darstellung der neuen Verbindung die Anwendung von wenig mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Santonin am geeignetsten ist.

[1]) Arch. d. Pharm. 1892, 499.
[2]) Berl. Ber. 6, 1201.

Zu einer Lösung von 16 g Santonin in 50 g Eisessig wird eine Lösung von 11 g Brom in 30 g Eisessig gegeben; die Lösung läfst man bei gewöhnlicher Temperatur etwa 5 Stunden stehen und gieſst dann in Wasser. Zur Entfernung des überschüssigen Broms giebt man der wässerigen Mischung etwas Alkohol[1]) zu. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach mehr oder minder kurzer Zeit entweder krystallinisch oder als Syrup aus. Wenn die Ausscheidung in letzterer Form erfolgt, muſs das Produkt nach dem alsbaldigen Abgieſsen der wässerigen Flüssigkeit und nach dem Auswaschen mit Wasser mit heifsem 96prozentigem Alkohol in Lösung gebracht werden, durch welche Behandlung es sofort krystallinisch wird. Findet aber die Ausscheidung des Rohproduktes krystallinisch statt, so kann man noch nach etwa 12 Stunden, wenn die Ausscheidung beendigt ist, ohne Zersetzung zu fürchten, das Produkt in Alkohol lösen. Aus der heifsen alkoholischen Lösung scheidet sich das reine Produkt in schönen festen Krystallen aus, welche wegen ihrer Zersetzlichkeit keinen Schmelzpunkt bestimmen lassen. Die Zersetzung beginnt unter Rötung schon kurz über 60°.

Aus den alkoholischen Filtraten von dem Reinprodukte lassen sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser neue Quantitäten von Krystallen gewinnen. Die Filtrate von den letzteren Krystallen geben dann beim Eindampfen mit Kali- oder Natronlauge eine Lösung, aus welcher auf Säurezusatz, wie nachher beschrieben, Santonin wieder zurückerhalten wird.

Die essigsauren Filtrate von den Rohprodukten liefern beim Eindampfen feste durch anderweitige braune Zersetzungsprodukte mehr oder weniger verunreinigte Tafeln, welche beim wiederholten Umkrystallisieren aus weingeisthaltigem Wasser in Form von weifsen mit einem schwachen Stich ins Gelbe versehenen Blättchen gereinigt erhalten werden. Ihre weitere Untersuchung ist weiter unten beschrieben.

Das Santoninacetatdibromid ist bei Lichtabschluſs und gewöhnlicher Temperatur sehr beständig. Läfst man hingegen direktes Sonnenlicht auf die Verbindung wirken, so tritt eine tiefgehende Zersetzung unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, Austreten

[1]) Die Entfernung des überschüssigen Broms mit schwefliger Säure ist hier von sehr zweifelhaftem Erfolg für das Produkt.

von Essigsäure, Braunfärbung und Erweichung ein. Alles dieses deutet darauf hin, dafs das Santoninacetatdibromid kein Atom- sondern Molekularadditions-Produkt von Brom an Santonin ist, während die Bindung eines Moleküls Essigsäure auf die Eigenschaft des Santonins schliefsen läfst, auch zur Hydratbildung und zur Alkoholatbildung befähigt zu sein, worauf ich weiter unten noch zurückkomme.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

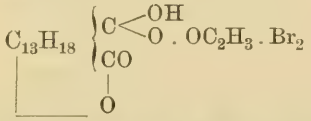
1. 0,2993 g Substanz lieferten 0,1251 g H_2O und 0,4827 g CO_2.
2. 0,463 g Substanz lieferten 0,3713 g Ag Br entsprechend 0,15839 g Br_2.
3. 0,6862 g Substanz lieferten 0,549 g Ag Br entsprechend 0,2341 g Br_2.
4. 0,562 g Substanz aus der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Santonin lieferten 0,439 g Ag Br entsprecheud 0,19247 g Br_2.
5. 0,3945 g Substanz aus der Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Santonin lieferten 0.3167 g Ag Br entsprechend 0,13501 g Br_2.

Aus allen diesen Zahlen folgt:

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{15}H_{18}O_3 . C_2H_4O_2 . Br_2$	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 43,77	43,98	—	—	—	—
H = 4,70	4,64	—	—	—	—
Br = 34,33	—	34,21;	34,26;	34,25;	34,22.

Kocht man das Santoninacetatdibromid mit Alkalilauge, so tritt starke Rotfärbung ein. —

Die Essigsäure ist in der Verbindung offenbar an die die Ketonnatur des Santonins bedingende Karbonylgruppe angelagert, so dafs die empirische Formel der Verbindung



sein dürfte. Eine Verbindung von 1 Molekül Santonin und 1 Molekül Essigsäure ist bereits von Villavecchia[1]) erhalten und von Cannizzaro und Fabris[2]) als Monoacetylisophotosantonsäure beschrieben worden; dieselbe war bei der Lichtwirkung auf die Lösung des Santonins in Essigsäure erhalten worden.

[1]) Berl. Ber. 18, 2859.
[2]) Berl. Ber. 19, 2260.

Einwirkung von Anilin auf Santoninacetatdibromid.

Monobromsantonin $C_{15}H_{17}BrO_3$.

Beim Kochen der konzentrierten alkoholischen Lösungen des Santoninacetatdibromids mit Anilin tritt Essigsäure und die Hälfte des Broms als Bromwasserstoff aus und es entsteht Monobromsantonin.

Zur Darstellung letzterer Verbindung wurde Santoninacetatdibromid mit wenig Alkohol und überschüssigem Anilin kurze Zeit erhitzt, der Alkohol dann verjagt und die rückständige Masse mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert und das Bromsantonin aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man weifse Blättchen, welche sich bei 149—150°—151° unter Schwärzung und Bromwasserstoffentwickelung zersetzen[1]).

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1. 0,1777 g Substanz lieferten 0,1323 g H_2O und 0,5635 g CO_2.
2. 0,3745 g Substanz lieferten 0,213 g Ag Br entsprechend 0,0908025 g Br_2.

Berechnet für $C_{15}H_{17}BrO_3$	Gefunden:
C = 55,38	55,34
H = 5,23	5,29
Br = 24,61	24,24

In seinem Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure unterscheidet sich das Monobromsantonin von dem Santoninacetatdibromid dadurch, dafs beim Kochen der Verbindung mit Silbernitrat und Salpetersäure nur allmählich eine Ausscheidung von Bromsilber und kaum vollständig eintritt, während das Santoninacetatdibromid schon in der Kälte sämtliches Brom an das Silber abgiebt. Man darf, da das Einwirkungsprodukt von 2 Molekülen Phosphorpentachlorid[2]) auf 1 Molekül Santonin gleichfalls sehr leicht sämtliches Chlor an Silber abgiebt, den Schlufs ziehen, dafs in dem Bromsantonin das Brom im Kern und nicht in der Seitenkette gebunden ist.

---

[1]) Genau läfst sich diese Temperatur nicht angeben, da sie von der Schnelligkeit der Ausführung der Bestimmung abhängt.

[2]) Das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Santonin wird in meiner dritten Abhandlung beschrieben werden.

Einwirkung von Alkali auf Santoninacetatdibromid.

Rückbildung von Santonin.

Zur Ausführung der Reaktion wurden die jedesmaligen Filtrate von den Krystallen des Santoninacetatdibromids benutzt.[1]) Die alkoholischen oder alkoholisch wässerigen Filtrate wurden mit konz. Natron- oder Kalilauge kurze Zeit gekocht. Nachdem der Alkohol möglichst verjagt war, wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und nach dem Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei scheiden sich mehr oder minder verunreinigte Krystalle oder ein Harzkuchen aus. Die ausgeschiedenen Krystalle oder der Harzkuchen werden mit destilliertem Wasser erschöpfend ausgekocht, wobei das Reaktionsprodukt, welches in Wasser nicht besonders leicht löslich ist, in Lösung geht. Die aus den wässerigen Lösungen ausgeschiedenen Krystalle wurden zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei das Produkt in schönen, etwas gelblich gefärbten Blättchen von dem Schmelzpunkt 163° erhalten wird. Aus Wasser krystallisiert die Verbindung in schönen nadelförmigen Blättchen. Die Verbindung ist bromfrei.

Die aus der Elementaranalyse sich ergebenden Werte:

	I.	II.	III.	IV.
C =	71,19	71,39	71,24	71,29
H =	7,15	7,29	7,23	7,22

paſsten auf keine Formel und lieſsen nur erkennen, daſs eine unreine Verbindung vorliege.[2]) Durch wiederholtes Umkrystallisieren gelang es denn auch, den Schmelzpunkt auf 167—168° zu steigern, annähernd dem Schmelzpunkt des Santonins; auch krystallisiert die Verbindung aus 96 Proz. Alkohol genau wie das Santonin, ist in starker Salzsäure ebenso leicht wie Santonin löslich und giebt mit alkoholischem Kali dieselbe Rotfärbung, so daſs nach allem es unzweifelhaft ist, daſs durch die Behandlung des Santoninacetatdibromids mit Alkali in der wässerig-alkoholischen Lösung Santonin zurück-

---

[1]) Vergl. oben.

[2]) Ich erwähne darum die obigen Zahlen, weil kleine Verunreinigungen die Eigenschaften des Santonins so verändern können, daſs man in Anbetracht genau übereinstimmender Analysenwerte und der scheinbaren Reinheit solches verunreinigtes Santonin leicht für etwas ganz anderes halten könnte.

gebildet wurde. Dieses Santonin bleibt aber trotz wiederholten Umkrystallisierens aus Alkohol mit etwas gelblich färbender Substanz verunreinigt. Eine weitere Reinigung durch Vermittelung des Kalksalzes wurde nicht versucht, da die Natur der Verbindung als Santonin genügend festgestellt war.

Die obige Reaktion zeigt abermals die lockere Bindung des Broms an das Santonin.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Santonin.

Die Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf ätherische und alkoholische Lösungen von Verbindungen mit ungesättigter Kohlenstoffbindung wird zum Zwecke der Ermittelung des Sättigungsgrades der Kohlenstoffvalenzen ausgeführt. Dabei kann beim Operieren mit alkoholischen Lösungen eine Aetherifizierung organischer Säuren eintreten. Die Reaktion zwischen Brom und Santonin schlofs für den vorliegenden Versuch noch die Möglichkeit ein, dafs eine dem Acetat vergleichbare Verbindung entweder ein Alkoholat

$$C_{14}H_{18}O_2 . C\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$$

oder ein gechlorter Äther

$$C_{14}H_{18}O_2 . C\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$$

sich bilden werde. Aber sowohl bei der Einwirkung der Salzsäure auf ätherische wie alkoholische Santoninlösung wurde unverändertes Santonin wieder erhalten.

a. Einwirkung auf die ätherische Lösung.

Santonin wurde mit entwässertem Äther übergossen, so dafs noch Santonin ungelöst blieb. In die ätherische Mischung wurde getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet und zwar, wie es sich als zweckmäfsig herausstellte, bei gewöhnlicher Temperatur. Nur wenn die Flüssigkeit anfing, sich etwas zu erwärmen, wurde mit Eis gekühlt. Auf diese Weise wurde noch ein grofser Teil des Santonins in Lösung übergeführt. Wenn keine weitere Lösung mehr stattfand und die eingeleitete Salzsäure unabsorbiert entwich, wurde von dem Rest des Santonins die überstehende gelbe bis orangegelbe Lösung klar abgegossen und letztere bei niederer Temperatur rasch abgedunstet. Der orangegelbe, krystallisierende Rückstand wurde mit wenig Alkohol an-

gerührt und das weifse Krystallpulver abfiltriert. Nach dem Auswaschen des Krystallpulvers mit Äther wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei weifse bis gelbliche Täfelchen von der Form des Santonins erhalten wurden, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 167—168° zeigten, chlorfrei waren und nach allen Eigenschaften sich als Santonin kennzeichneten.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Santonin in alkoholischer Lösung.

Die Einwirkung auf die alkoholische Lösung geschah in der gleichen Weise wie auf die ätherische, mit dem Unterschied, dafs die Temperatur zeitweise höher gesteigert wurde. Der benutzte Alkohol war 96 prozentig. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösungen wurden hauptsächlich Kondensationsprodukte erhalten, deren Quantität umso gröfser war, je länger die salzsaure alkoholische Lösung vor dem Eindampfen gestanden hatte. Beim Versetzen der alkoholischen, orangerot gefärbten Lösungen mit Wasser entstanden aber weifse täfelige Krystalle, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 167—168° lag und welche sich gleichfalls als unverändertes Santonin erwiesen.

Zersetzungsprodukte des Santoninacetatdibromids.

Schon oben ist angegeben, dafs die essigsauren Filtrate von dem mit Wasser gefällten Santoninacetatdibromid beim Eindampfen Krystalle geben. Diese zeigen nach wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 167—168°. Es erwiesen sich diese Krystalle als Santonin. Denselben sind mitunter andere Krystalle beigemengt welche als Monobromsantonin angesprochen werden müssen, wie solches am einfachsten durch Zersetzung des Santoninacetatdibromids mit Anilin (vergl. oben) erhalten wird.

Der Sättigungsgrad der Kohlenstoffatome im Santonin.

Die Anlagerung des Broms an Santonin entspricht ganz der Anlagerung des Broms an solche Terpene, bei welchen man Parabindungen annimmt, während das Verhalten der Salzsäure gegenüber dem Santonin die Annahme einer Äthylenbindung gleichfalls ausschliefst. Hiermit stimmt auch überein, dafs durch Reduktion keine wasserstoffreicheren Verbindungen als die früher beschriebenen er-

halten werden, während bei Anwesenheit einer Aethylenbindung für die letztere noch zwei Wasserstoffatome mehr in das Reduktionsprodukt eingetreten wären, entsprechend z. B. dem Uebergang von Alantolakton $C_{15}H_{20}O_2$ in Hydroalantolakton $C_{15}H_{22}O_2$. Das Santoninacetatdibromid ist nach allem Erwähnten ein Molekularadditionsprodukt und die Darlegung, dafs das Santonin in Beziehung zu den Terpenen stehe, wird hier unzweifelhaft durch das Experiment bestärkt. Die nächste Annahme ist nun die, dafs in dem Santonin vollständig gesättigte Kohlenstoffatome enthalten sind, so dafs in dem Kern des Santonins zwei Parabindungen vorkommen müssen. Um dieses weiter zu bestimmen, werde ich das Verhalten des Santonins spektrometrisch prüfen und die Resultate dieser Prüfung später angeben. Vorläufig ist dabei zu berücksichtigen, dafs die spektrometrische Prüfung nur für Flüssigkeiten und sehr niedrig schmelzende Verbindungen die besten Werte giebt und dafs für Lösungen, wie sie vorläufig nur hier in Betracht kommen können, die Werte aus den an und für sich langwierigen Untersuchungen doch nicht die Sicherheit der andern haben.

Durch theoretische Betrachtungen ist die Natur des Santonins auf seine Verwandtschaft mit den Terpenen zurückgeführt worden. Umgekehrt konnte von der Chemie des Santonins auf dieselbe Verwandtschaft geschlossen werden. Beide Schlüsse bestätigen sich und damit dürfte es wohl feststehen, dafs das Santonin kein hydriertes Naphtalinderivat ist und dafs die von Cannizzaro sowie Gucci und Grassi-Cristaldi[1]) aufgestellten Formeln, welche dem Santonin zwei Aethylenbindungen im Kerne geben, unrichtig sind. Das Santogenen, der Kohlenwasserstoff, von welchem sich das Santonin ableitet, gehört aber zu einer bis jetzt noch nicht bekannten Kategorie von Terpenen, welche ich Naphtaterpene nennen möchte und zu welchen auch der Kohlenwasserstoff gehören wird, welcher dem Alantolakton zu Grunde liegt. Denn auch das Alantolakton (Helenin) läfst sich auf einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ zurückführen. Ein grofser Teil aller Verbindungen überhaupt, welche sich auf einen Kohlenwasserstoff von der Formel eines Vielfachen von C_5H_8 beziehen, wird auch in naher Beziehung zu den Terpenen stehen, wie das Kantharidin,

[1]) Über das Santonin I l. c.

dessen Überführung in O-Xylol unter Abspaltung von CO_2, CO und H_2O ganz der Überführung des Cineolsäureanhydrids in Bihydro-m-Xylol entspricht, worauf auch schon Wallach[1]) aufmerksam gemacht hat. Das Kantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ läfst sich auf einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zurückführen und dürfte den Übergang von den aliphatischen Terpenen zu den Benzoterpenen bilden.

Als nächste Aufgabe bleibt nun die Frage zu lösen, ob die die Ketonnatur des Santonins bedingende Karbonylgruppe im Kern oder in der Seitenkette enthalten ist. Cannizzaro sowie Gucci und Grassi-Cristaldi nehmen dieselbe im Kern an. Ohne auf näheres eingehen zu wollen, will ich hier nur anführen, dafs nichts dagegen, alles aber bis jetzt dafür spricht, dafs die Karbonylgruppe in der Seitenkette steht. Zu dieser Betrachtung wird man u. A. durch die Natur des Hydrazons, des Oxims und des Einwirkungsproduktes von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. Santonin geführt. Über die letztere Reaktion hat bereits Pawlewski[2]) berichtet, aber eine unrichtige Interpretation gegeben. Zum Verständnis letzterer Reaktion, dafs zwei Sauerstoffatome und 2 Atome Wasserstoff durch zwei Chloratome ersetzt werden, dürften nämlich wohl nur allein die Thatsachen in Betracht zu ziehen sein, welche A. Michael und Anschütz bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf gewisse Ester gefunden haben.

In meiner dritten Abhandlung werde ich darzulegen versuchen, dafs das Santonin entgegen der Auffassung Cannizzaro's sowie Gucci's und Grassi Cristaldi's das Lakton einer Oxy-α-Ketonsäure von der empirischen Formel

$$C_{13}H_{18} \cdot CO \cdot CO$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad\vdots$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O$$

ist. Mit Berücksichtigung des oben beim Santoninacetatdibromid Gesagten soll dabei an das Photosantonin und die Photosantonsäure, soweit dieses überhaupt möglich ist, angeknüpft werden, da auch diese Verbindungen höchst wahrscheinlich Beziehungen zu den Acetaten des Santonins haben.

Darmstadt, den 29. Oktober 1892.

---

[1]) Lieb. Ann. Chem. Pharm. 258. 338.
[2]) Berl. Ber. 18. 2902.

Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Dorpat.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Chebulinsäure.

Von Wilhelm Adolphi, Mag. pharm.

(Eingegangen den 2. VII. 1892).

Die Gerbsäure der Myrobalanen, der Steinfrüchte von *Terminalia chebula,* ist schon wiederholt der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Unter den verschiedenen Bearbeitern fand Fridolin im Jahre 1883 in den Myrobalanen eine eigentümliche Säure, die er nach der Mutterpflanze der Droge Chebulinsäure nannte. 1884 veröffentlichte Fridolin[1]) hierauf im Anhange seiner Abhandlung „Vergleichende Untersuchung der Gerbstoffe der *Nymphaea alba* und *odorata, Nuphar luteum* und *advena, Caesalpinia coriaria, Terminalia Chebula* und *Punica Granatum*", die von ihm gewonnenen Resultate und Ansichten über die Chebulinsäure. Es scheint jedoch, als sei die Entdeckung Fridolin's nicht genügend bekannt geworden, denn in neuester Zeit hat Zölffel[2]) eine Arbeit über die Gerbsäuren der Algarobilla und Myrobalanen veröffentlicht, ohne das Vorkommen der Chebulinsäure in letzteren zu berücksichtigen.

Herr Prof. G. Dragendorff schlug mir vor, die Untersuchung der Chebulinsäure fortzusetzen, und spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aus für das hülfreiche Entgegenkommen bei der Ausführung derselben.

Da die Chebulinsäure anscheinend nicht allgemein bekannt ist, so erscheint es mir notwendig, in Kürze Einiges über ihre Eigenschaften und hauptsächlichsten Reaktionen, auf Grundlage der Fridolinschen Arbeit, anzugeben, mir vorbehaltend auf einige wichtigere Punkte in nachfolgenden Blättern noch zurückzukommen.

Die Chebulinsäure ist eine aromatische Oxysäure, die der Gallussäure und ihren Abkömmlingen nahe steht. In ihren Reaktionen steht die Chebulinsäure zwischen der Gallussäure und dem Tannin, hat aber auch spezifische Eigentümlichkeiten. Sie ist süfs schmeckend,

---

[1]) Diss. Dorpat 1884 und Pharm. Zeitsch. f. Rufsl. XXIII (1884), Heft 25—37, pag. 393.

[2]) Archiv der Pharm. 229 (1891) pag. 123.

krystallisiert in rhombischen Prismen, löst sich in Alkohol leicht, in Aether schwer, in kaltem Wasser sehr schwer; kochendes Wasser löst sie leicht, aber bei etwa 70° scheidet sich die Chebulinsäure schon wieder aus.

Eisenchlorid giebt wie mit der Gallussäure und dem Tannin eine schwarzblaue Färbung. Leim wird gefällt. Cinchoninsulfat desgleichen, beide Reaktionen sind denen des Tannin gleich. Cyankaliumlösung verändert sie nicht; Spuren von Gallussäure geben dagegen beim Schütteln mit Cyankaliumlösung eine rote Färbung, die allmälig verschwindet, durch erneuertes Schütteln mit Luft aber wieder hervorgerufen werden kann.

Wird einer warmen, wässerigen Lösung vanadinsaures Ammon zugefügt, so ruft es eine olivengrüne Färbung hervor; werden einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, so geben sie eine intensive grasgrüne Lösung. Diese Färbung ist sehr konstant. Im Spektralapparat konnte ich bei dieser Mischung keine Absorption wahrnehmen. Gallussäure giebt unter gleichen Umständen eine schwarzblaue Färbung und mit Schwefelsäure eine rotviolette Lösung, die auch sehr konstant ist.

Die beiden letzten Reaktionen sind für die Unterscheidung von Chebulinsäure und Gallussäure sehr charakteristisch.

Barytwasser ruft eine malachitgrüne Fällung hervor, bei Gallussäure aber eine hellblaue. Gold- und Silbersalze werden reduziert. Bei vorsichtigem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt sublimiert Pyrogallol.

Die Formel der Chebulinsäure ist von Fridolin zu

$$C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$$

ermittelt. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Chebulinsäure spaltet sich nach Fridolin in wässriger Lösung, im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, unter Aufnahme von Wasser in 2 Moleküle Gallussäure und ein Molekül einer Gerbsäure der Formel $C_{14}H_{14}O_{10}$.

Fridolin deutete am Schlufs seiner Arbeit an, dass möglicher Weise die Chebulinsäure die Muttersubstanz sein könnte, aus der sich die in den Myrobalanen gefundene Gallussäure und Gerbsäure gebildet haben. Jedenfalls ist sie leicht zersetzlich, so dafs sie sich wohl daher so lange der Beobachtung entzogen hat. Aus der Ar-

beit von Zölffel[1]) geht hervor, dafs in den Myrobalanen nur wenig — 1 Proz. — Gallussäure frei vorkommt. Der Gerbstoff derselben besteht nach ihm aus einem leicht zersetzlichen Glycosid der Digallussäure, neben Ellagengerbsäure der Formel $C_{14} H_{10} O_{10}$.

Das Resultat der Fridolin'schen Untersuchung ist, dafs die Gerbsäuren der von ihm untersuchten Drogen als Spaltungsprodukte Ellagsäure — vielleicht eine Hydroellagsäure — und Gallussäure liefern. Zucker konnte er nur aus den Granatgerbsäuren mit Sicherheit gewinnen. Er läfst die Frage offen, ob hier Gallusgerbsäure und Ellagengerbsäure neben einander vorkommen, oder ob in dem Molekül der von ihm untersuchten Gerbsäuren der Komplex der Gallus- und Elagsäure neben einander sich finden.

Die Darstellung der Chebulinsäure.

Fridolin beschreibt die Darstellung der Myrobalanen-Gerbsäure und mit ihr diejenige der Chebulinsäure in den §§ 99, 19 und 15 seiner Dissertation. Um diese Methode kennen zu lernen, wiederholte ich die betreffenden Versuche. Die Methode ist in Kürze folgende: die gepulverten Steinfrüchte der *Terminalia chebula*[2]) werden mit der dreifachen Menge 90° Alkohol 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur maceriert, alsdann ausgepreſst und filtriert. Von der Tinktur wird hierauf unter Luftverdünnung der Alkohol abdestilliert. Das syrupdicke Extrakt scheidet beim Erkalten und längerem Stehen Ellagsäure ab, die durch Filtrieren getrennt wird. Das alkoholische Extrakt wird alsdann auf Glasplatten — ich benutze flache Glasschalen — im Exsikkator über Schwefelsäure und Kalk getrocknet, da es darauf ankommt, den Alkohal so vollständig als möglich zu verdunsten. Der trockene Rückstand des alkoholischen Auszuges wird nun in warmem Wasser gelöst und mit kaltem Wasser solange versetzt, bis sich keine weitere Trübung zeigt. Alsdann läfst man absetzen und filtriert. Dieser gerbsäurehaltigen Lösung wird nun Kochsalz bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Nach abermaligem Absetzen wird von neuem filtriert.

[1]) Arch. d. Pharm. 229 (1891) pag. 123.

[2]) Das Material meiner Untersuchungen wurde in gepulvertem Zustande aus der St. Petersburger Pharm. Handelsgesellschaft im Januar 1890 bezogen.

Die beiden letzteren Manipulationen — Verdünnen mit Wasser und Kochsalz-Zusatz — bezweckten Reinigungen der Gerbsäurelösung. Alsdann versetzt Fridolin die Gerbsäurelösung mit Kochsalz bis zur vollständigen Sättigung und zwar mit 5 getrennten aber gleichen Mengen. Da es mir nur auf die Chebulinsäure ankam, unterliefs ich die fraktionierte Fällung und schied alle Gerbsäure auf einmal ab. Es wird gemeinsam mit der Gerbsäure auch die Chebulinsäure gefällt. Beim Stehen an einem kalten Orte vereinigt sich die gefällte Gerbsäure zu einem zähen, braunen Kuchen. Dieser wurde in warmem Wasser gelöst und der Lösung die Gerbsäure mit Essigäther entzogen – hierbei geht auch die Chebulinsäure mit in die Lösung des Essigäthers. — Letzterer wurde abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt — zur Entfernung der Gallussäure. Nach einigen Tagen schieden sich nun beim Stehen im wässrigen Teile Krystalle ab. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und zum Schlufs aus heifsem Wasser umkrystallisiert. Es resultierten auf diese Weise rein weifse Krystalle mit alle den Eigenschaften, die Fridolin für die Chebulinsäure angiebt. Für rein ist ein solches Präparat zu halten, wenn es beim Schütteln mit Cyankaliumlösung keine Rotfärbung mehr giebt.

Das bei 100 ° getrocknete Präparat gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

0.2661 g gaben:	0.4955 g CO_2	= 50.783	Proz.	C
	0.0935 „ H_2O	= 3.903	„	H
0.2598 „ „	0.4801 „ CO_2	= 50.398	„	C
	0.0903 „ H_2O	= 3.861	„	H

Im Mittel:

C. 50.59 Proz.
H. 3.88 „

Fridolin fand in der Chebulinsäure 50,64 Proz. C und 3.70 Proz. H.

Auch aus dem Vergleich der Resultate dieser beiden Analysen ergiebt sich, dafs das von mir isolierte Präparat rein und mit der Chebulinsäure Fridolins identisch war.

Die Darstellungs-Methode Fridolins ist langwierig, giebt aber gute Resultate. Ich war daher bemüht ein einfacheres Verfahren zu finden, wozu ich zwei Wege einschlug.

A. Der im Exsikkator getrocknete Rückstand des alkoholischen Auszuges — wie oben beschrieben dargestellt — wurde in der 6 bis 8-fachen Menge Wasser gelöfst und filtriert. Dieser Lösung wurden einige schon fertige Krystalle Chebulinsäure zugesetzt, und das Ganze in wohl verschlossenen Gefäfsen am kühlen Orte sich selbst überlassen. Es schied sich hierbei nach ca. 14 Tagen ein krystallinischer Körper aus; die Krystallisation war jedoch in 6 Wochen noch nicht völlig beendigt. Diese Krystalle waren aber noch stark verunreinigt und ging beim Reinigen daher Einiges verloren. Die gereinigten, d. h. umkrystallisierten Massen zeigten die gleichen Reaktionen wie die Chebulinsäure. Die Elementaranalyse der bei 100^0 getrockneten Krystalle ergab folgende Zahlen:

0.2973 g gaben: 0.5521 g CO_2 = 50.646 Proz. C
0.1022 „ H_2O = 3.819 „ H
0.2700 „ „ 0.5002 „ CO_2 = 50.558 „ C
0.0903 „ H_2O = 3.716 „ H

Im Mittel:

C. 50.60 Proz.
H. 3.77 „

Der krystallinische Körper, nach der oben erwähnten Methode A. dargestellt, ist also Chebulinsäure.

Obgleich die Chebulinsäure in kaltem Wasser nur schwer löslich ist, vermag eine wässerige Gerbsäurelösung sie doch sehr leicht aufzunehmen und an der Ausscheidung zu hindern.

Die Darstellung A. hat den Vorzug der Einfachheit, beansprucht aber eine sehr lange Zeit. Ich versuchte daher ein zweites Verfahren.

B. Die Fridolin'sche Methode wurde in der Art vereinfacht, dafs die wäfsrige Gerbsäurelösung nach Zusatz der ersten Portion Kochsalz — welche nur zur Reinigeng diente — und Filtrieren, mit Essigäther ausgeschüttelt wurde. Die weitere Behandlungsweise entsprach der Fridolin'schen Methode.

Die Chebulinsäure scheidet sich bei diesem Verfahren rasch ab. Die Ausbeute betrug ca. 3.5 Proz. Nach der Methode Fridolin's und nach A. war die Ausbeute bedeutend geringer. Es scheint mir daher, dafs die Darstellung der Chebulinsäure nach dem in B angegebenen Verfahren, die bequemste ist.

Löslichkeitsbestimmung.

Die Löslichkeit der Chebulinsäure bestimmte Fridolin für folgende Lösungsmittel: 1 Teil Chebulinsäure löst sich in 1626 Teilen kalten Wassers und in 88 Teilen Äther. Ich erweiterte die Bestimmung für einige andere Lösungsmittel und kontrollierte obige.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dafs die bei 110° getrocknete Chebulinsäure mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge des Lösungsmittels übergossen wurde und in wohlverschlossenen Gläsern 5 Tage im Arbeitsraume bei einer Temperatur von ca. 18° unter häufigem Umschütteln stehen blieb. Hierauf wurden die Lösungen schnell in Wägefläschchen filtriert und gewogen, die Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen.

Es lösten sich:

I.	0,0087 g	Chebulins. in	12,8693 g.	Wasser	= 1 : 1479
II.	0,0692 „	„ „	7,6353 „	Aether[1])	= 1 : 110
III.	0,0874 „	„ „	2,2563 „	Essigäther[2])	= 1 : 26
IV.	0,4174 „	„ „	2,0875 „	Alkohol 50°	= 1 : 5

V. Absoluter Alkohol und
VI. Aceton[3]) lösen in jedem Verhältnis.

IV—VI bilden braune, kleberige Flüssigkeiten, die übrigen wasserklare Lösungen.

VII. In Benzol
VIII. „ Nitrobenzol
IX. „ Eisessig
} ist die Chebulinsäure in der Kälte unlösl

Werden die braunen Lösungen der Chebulinsäure in Alkohol und Aceton bei Zimmertemperatur verdunstet, so hinterbleibt die Chebulinsäure als schwach gefärbter amorpher Rückstand. In heifsem Wasser gelöst, scheidet sie sich beim Erkalten wieder in weifsen Krystallen aus.

Schmelzpunktbestimmung. Ueber den Schmelzpunkt macht Fridolin keine Mitteilung. Auch ich kann nur ungefähre Zahlen angeben. Die bei 110° getrocknete Chebulinsäure läfst sich bis 200° unverändert erhitzen, beginnt dann weiter — ziemlich schnell —

---

[1]) Über Natrium rektifiziert.
[2]) Mit $CaCl_2$ entwässert und über MgO destilliert.
[3]) Reines Kahlbaum'sches Präparat über $CaCl_2$ entwässert und nochmals destilliert.

erhitzt, zusammenzusintern, bläht sich alsdann auf, wird dickflüssig, tritt aus der Öffnung eines feinen Kapillarröhrchens aus und verkohlt alsbald. Erhitzt man aber langsam, so läfst sich der Moment des Flüssigwerdens nicht wahrnehmen, sondern es verkohlt die Chebulinsäure direkt. Ich habe diese Bestimmungen nur im Luftbade bei schnellem Erhitzen ausgeführt und kann daher keine grofse Genauigkeit für die Versuche beanspruchen. Beginn des Zusammensinterns bei 200°, des Austrittes aus der Kapillare bei 205° (Mittel aus 5 gut übereinstimmenden Beobachtungen.)

Verhalten gegen polarisiertes Licht.

Die Chebulinsäure ist in alkoholischer Lösung optisch aktiv, sie dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Lösungsmittel, die die Chebulinsäure reichlich lösen, wie Alkohol und Aceton, geben gefärbte Lösungen, es konnten daher nur verdünnte Lösungen untersucht werden. Benutzt wurde der Jellet-Cornu'sche Halbschattenapparat in einem Raume, in welchem sich die Temperatur ziemlich konstant auf 18° hielt. Alle 24 Stunden wurden Ablesungen gemacht und das Rohr mit der Lösung in demselben Raume vor Licht geschützt aufbewahrt. Als Lösungsmittel wurde über Natrium destillierter absoluter Alkohol angewandt. Vorversuche zeigten, das durch eine Decimeter lange Schicht einer 3proz. Lösung das Licht noch in genügender Weise hindurch gelassen wurde.

0.6 g lufttrockener Chebulinsäure wurden in 19.08 g absoluten Alkohols gelöst, d. i. eine 3.0488 proz. Lösung. Das spez. Gew. der Lösung betrug 0.8095. Beim Stehen der Lösung nimmt ihre Drehkraft allmälig zu.

Als Mittel aus je 20 Ablesungen wurden beobachtet am:

1.	Tage	1.540°
2.	„	1.550°
3.	„	1.609°
4.	„	1.670°
5.	„	1.703°
6.	„	1.700°
7.	„	1.708°

Werden diese Beobachtungen graphisch dargestellt, so entsteht eine Kurve, die die Zunahme der Drehung bis zum 5. Tage zeigt

und zwar am 2. Tage nur um wenig; am 3. und 4. Tage ist die Steigerung eine gleiche; am 5. Tage bereits abgeschwächt. Die 3 letzten Tage endlich haben nur so geringe Schwankungen aufzuweisen, daß dort der Drehungswinkel als konstant angesprochen werden kann.

Die spezifische Drehung bei Natronlicht wurde nach der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{l\,p\,d} \text{ berechnet.}$$

Werden in dieser Formel die Zahlenwerte eingeführt, so ist

am 1. Tage: $[\alpha]_D = \frac{100 \times 1.54}{1 \times 3.1446 \times 0.8095} = 60.50$

„ 2. „ „ = 60.89 (in gleicher Weise gefunden.)

„ 3. „ „ = 63.21

„ 4. „ „ = 65.61

„ 5. „ „ = } 66.94 (im Mittel.)

„ 6. „ „ = }

„ 7. „ „ = }

Eine alkoholische Lösung reinster Gallussäure ist bei gleicher Konzentration optisch inaktiv.

Molekulargewichts-Bestimmung.

Aus der prozentischen Zusammensetzung der lufttrockenen Chebulinsäure berechnet Fridolin die Formel $C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O$ (Molekulargewicht = 682); für die bei 100° getrocknete ein Molekül Wasser weniger enthaltende, $C_{28}H_{24}O_{19}$ (Molekulargewicht = 664). Es schien mir wünschenswert das Molekulargewicht zu kontrollieren.

Die von Raoult[1]) angegebene Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen, konnte nicht angewandt werden, weil die Chebulinsäure in den üblichen Lösungsmitteln zu wenig löslich ist. Befriedigende Resultate gab die Molekulargewichtsbestimmung nach der Ernst Beckmannschen Siedemethode,[2])

Ich habe eine Reihe von Versuchen mit lufttrockener Chebulinsäure ausgeführt, welche noch ein Molekül Wasser enthält. Als Lösungsmittel wurden Äthylalkohol, Äthylacetat und Aceton benutzt Das gefundene Molekulargewicht war durchgängig kleiner als das

[1]) Ann. der Chem. u. Phys. 6. VIII, 1886. pag. 317.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie IV, pag. 533 u. VI, pag. 437.

berechnete. Die Versuche mit Aceton gaben noch das beste Resultat, immerhin betrug die Abweichung —8·9 Proz.

Bei 100° getrocknete, vom Krystallwasser befreite Chebulinsäure gab dagegen normale Werte. Des niedrigen Siedepunktes und der hohen Konstante wegen benutzte ich jetzt nur Aceton.

Gramm Lösungsmittel	Gramm Substanz	Gr. Subst. auf 100 Gr. Lösungsm.	Beobachtete Erhöhung in Graden C.	Gefunden Molekul.-Gewicht	Abweich. v. ber. Molek.-Gew. 634 i.° o
32·88	0·8492	2·5827	0·068	634	— 4·51
	1·8139	5·5167	0·138	667	+ 0·45
	2·5911	7·8801	0·181	719	+ 8·28
	3·4244	10·4151	0·230	756	+ 13·85

Somit ist wohl die Richtigkeit der Chebulinsäure-Formel bestätigt. Fridolin hat seine Annahme durch die Untersuchung von Zersetzungsprodukten gestützt. Chebulinsäure spaltet sich, wie schon erwähnt, in Gallus- und Gerbsäure. Dieser Prozefs geht, wie er glaubt, nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{28}H_{24}O_{19} + H_2O = 2\ (C_7H_6O_5) + C_{14}H_{14}O_{10}.$$

Salze.

Die Chebulinsäure hat die Fähigkeit, mit Metalloxyden Salze zu bilden, welche meist amorph und in Wasser unlöslich sind. Die Lösungen der Chloride der alkalischen Erden und der Magnesia, sowie Magnesiumsulfat, werden durch Chebulinsäure nicht gefällt. Dagegen fallen Zink, Kupfer und Kadmium aus ihren salzsauren Lösungen.

Wie aus den unten angegebenen Analysen des Baryt- und Zinksalzes hervorzugehen scheint, beruht dieses Verhalten darauf, dafs die Chebulinsäure mit den Erdalkalien neutrale, mit den Schwermetallen aber basische Salze zu bilden im Stande ist, dafs ferner die Chebulinsäure den Chloriden ersterer gegenüber eine zu schwache Säure ist. Die Acetate oben genannter Metalle werden sämtlich gefällt. Silbersalze — Nitrat und Acetat — werden von der Chebulinsäure reduciert.

Es wurden namentlich das Baryt- und Zinksalz dargestellt und näher untersucht. Dabei war es gleichgültig, ob die Chebulinsäure zum Fällen der Metalle in alkoholischer (30 %) oder heifser wässeriger Lösung angewandt wurde. Die Chebulinsäurelösung war 1%ig und die Metallsalzlösung 2%ig.

Baryumsalz. 1.5 g Chebulinsäure wurden in 100 ccm Wasser heifs gelöst und mit einem geringen Ueberschufs von 2% Barytacetatlösung gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Absetzen abfiltriert und gewaschen. Er war amorph und feucht weiss, nahm aber beim Trocknen im Exsiccator eine hellgrüne Färbung an.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

Der Baryumgehalt wurde als Sulfat bestimmt.

I. 0,1878 g gaben 0,0322 g $BaSO^4$ = 10,081% Ba
II. 0,1021 „ „ 0,0176 „ „ = 10,135% „
III. 0,1471 „ „ 0,0251 „ „ = 10,033% „

Im Mittel 10,08% Ba

Im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Kupferoxyd verbrannt:

I. 0,3084 g gaben 0,5102 g CO^2 [1]) = 45,118% C
0,0850 „ H^2O = 3,062% H
II. 0,3868 „ „ 0,6365 „ CO_2 = 44,878% C
0,1326 „ H_2O = 3,809% H

Im Mittel = 45,00% C
3,43% H.

Gefunden:	Die Formel $Ba(C_{28}H_{23}O_{19})_2$ verlangt:
Ba 10,08 Proz.	Ba 9,37 Proz.
C 45,00 „	C 45,93 „
H 3,43 „	H 3,14 „

Diese Resultate stimmen soweit überein, dafs die Einbasigkeit der Chebulinsäure — dem Baryt gegenüber — angenommen werden kann.

Ein Strontiumsalz wurde unter gleichen Bedingungen wie das Barytsalz gefällt. Der Niederschlag war noch feucht in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und wie mehrere Versuche zeigten, von nicht konstantem Gehalt an Strontium. Hier könnte das Waschwasser eine Zersetzung hervorgerufen haben.

---

[1]) Die Menge CO_2, welche an Baryt gebunden zurückbleibt, wurde berücksichtigt.

Zinksalz. 1,5 g Chebulinsäure wurden dem Barytsalz analog durch Zinkacetat in ein Zinksalz übergeführt. Nach dem Absetzen wurde der Niederschlag auf einem Saugfilter möglichst von der Mutterlauge getrennt und ohne vorheriges Waschen, auf Thonplatten gestrichen, getrocknet. Die ablaufende Mutterlauge gab mit Eisenchlorid keine Reaktion. Das erhaltene Salz war amorph, getrocknet, hellgrau und in Wasser unlöslich.

Zur Bestimmung des Zinkes wurde das Salz unter Zusatz von salpetersaurem Ammon verascht, der Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, geglüht und als Zinkoxyd in Rechnung gebracht.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2198 g gaben 0,0266 g ZnO = 9,71 Proz. Zn
II. 0,2133 „ „ 0,0256 „ „ = 9,63 „ „
III. 0,2233 „ „ 0,0268 „ „ = 9,63 „ „
Im Mittel: 9,65 Proz. Zn.

I. 0,2992 g gaben 0,5003 g CO_2 = 45,64 Proz. C
0,0843 „ H_2O = 3,13 „ H
II. 0,3350 „ „ 0,5592 „ CO_2 = 45,52 „ C
0,0990 „ H_2O = 3,28 „ H
III. 0,2233 „ „ 0,3765 „ CO_2 = 45,98 „ C
0,0612 „ H_2O = 3,05 „ H

Im Mittel gefunden:	Die Formel $Zn(C_{28}H_{23}O_{19})_2+ZnO$ verlangt:	Die Formel $ZnC_{28}H_{22}O_{19}$ verlangt:
Zn. 9,65 Proz.	Zn. 8,83 Proz.	Zn. 8,94 Proz.
C. 45,71 „	C. 45,65 „	C. 46,22 „
H. 3,15 „	H. 3,13 „	H. 3,02 „

Mit den gefundenen Zahlen stimmen, die von der ersten Formel verlangten besser, als die Zahlen der zweiten Formel.

Ein Cadmiumsalz wurde unter gleichen Bedingungen wie das Baryumsalz gefällt, gab aber keinen konstanten Gehalt an Kadmium.

Eine Verbindung der Gallussäure mit Kali kann erhalten werden, indem man eine ätherische Lösung ersterer mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge fällt. Wird Chebulinsäure analog behandelt, so erhält man je nach der Menge des Kalihydrats verschieden gefärbte Niederschläge, farblos, gelb oder grün. Zu analytischen Zwecken schienen sie ungeeignet zu sein und wurden daher nicht näher untersucht.

Aus den Resultaten obiger Analysen glaube ich den Schluſs ziehen zu dürfen, daſs die Chebulinsäure eine einbasische Säure ist und mit Baryum ein neutrales, mit Zink dagegen ein basisches Salz bildet.

Wegen der beschränkten Menge verwendbarer Chebulinsäure war es mir nicht möglich noch andere Salze konstanter Zusammensetzung zu ermitteln und zu analysieren.

Fridolin[1]) hat ein Kupfer- und ein Bleisalz dargestellt und analysiert. Das Kupfersalz enthielt 36,25 Proz. CuO (= 28,93 Proz. Cu) und es wurde ihm die Formel: $C_{28}H_{24}O_{19} . 5\,CuO$ beigelegt. Das Bleisalz enthielt 66,95 Proz. PbO (= 59,48 Proz. Pb). Formel: $C_{28}H_{24}O_{19} . 6\,PbO$.

Diese Resultate Fridolins erschüttern die Annahme der Einwertigkeit der Chebulinsäure nicht, bestätigen vielmehr, daſs die Chebulinsäure mit Schwermetallen leicht basische Salze bildet. Bemerken muſs ich allerdings, daſs Fridolin nicht angiebt, wie konzentriert seine Lösungen waren und ob er neutrale Metallsalze zur Fällung benutzte. Ferner hat er die Niederschläge mit heiſsem Wasser ausgewaschen. Die von mir dargestellten Salze wurden schon durch Waschen mit kaltem Wasser entschieden nachteilig beeinfluſst.

Auch mit Alkaloïden geht die Chebulinsäure Verbindungen ein, z. B. mit Morphin, Strychnin, Brucin, Atropin, Chinin, Cinchonin etc. Hier entstehen auch mit salz- und schwefelsauren Salzen Niederschläge. Fridolin erwähnt die Fällbarkeit des Cinchoninsulfates[2]) durch Chebulinsäure. Gallussäure besitzt diese Eigenschaft nicht, wohl aber Gerbsäure und darauf begründete R. Wagner[3]) eine quantitative Bestimmung der Gerbsäure.

Die Niederschläge der Chebulinsäure mit Alkaloïden sind in Alkohol leicht löslich, zu ihrer Fällung darf daher nur eine heiſse wässerige Chebulinsäurelösung angewandt werden.

Dargestellt und untersucht wurde das Cinchoninsalz. 2 Grm. Chebulinsäure, in 200 ccm Wasser heiſs gelöst, wurden mit einer gesättigten Cinchoninsulfatlösung (ca 1,3 Proz.) versetzt. Es schied

[1]) Diss. pag. 91.
[2]) Diss. pag. 87.
[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) pag. 1.

sich ein flockiger Niederschlag ab, der nach dem Erkalten und Absetzen auf einem Saugfilter von der Mutterlauge getrennt wurde. Durch Versuche überzeugte ich mich, dafs der Niederschlag nicht lange gewaschen werden durfte, denn das Waschwasser gab sonst mit Eisenchlorid eine Färbung, die Mutterlauge allein that es aber nicht. Die Verbindung wurde auf Thonplatten getrocknet.

Der Niederschlag war amorph und stellte, trocken und fein verrieben, ein blafsgelbliches Pulver dar. Die Verbindung ist geschmacklos.

Zu den Analysen wurde die Verbindung bei 110° getrocknet, wobei sie ihre Farbe nicht veränderte. Der Stickstoff wurde nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt: die zur Zerstörung nötige Schwefelsäure war nach Arnold mit 25 g Phosphorsäureanhydrid auf 75 ccm Schwefelsäure versetzt. Die Verbindung liefs sich leicht zerstören. Das Ammoniak wurde in überschüssiger Zehntel-Normal-Schwefelsäure aufgefangen und der Ueberschuss mit Zehntel-Normal-Natronlauge zurücktitriert, unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator.

I. 0,4075 g sättigten 5,7 ccm $^1/_{10}$ H_2SO_4 = 1,96 Proz. N
II. 0,5704 „ „ 8,2 „ „ „ = 2,01 „ „
III. 0,3743 „ „ 5,15 „ „ „ = 1,93 „ „

Im Mittel: 1,97 Proz. N.

Bei der Verbrennung im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und blanker Silberspirale im Sauerstoffstrom ergaben:

I. 0,2261 g 0,4621 g CO_2 = 55,74 Proz. C.
0,0950 „ H_2O = 4,67 „ H.
II. 0,2551 „ 0,5177 „ CO_2 = 55,35 „ C.
0,1041 „ H_2O = 4,53 „ H.
III. 0,1921 „ 0,3885 „ CO_2 = 55,16 „ C.
0,0785 „ H_2O = 4,54 „ H.

Im Mittel gefunden:	Die Formel: $C_{19}H_{22}N_2O_9$ ($C_{38}H_{44}O_{19}$)$_2$ verlangt:
N. 1,97 Proz.	N. 1,73 Proz.
C. 55,42 „	C. 55,48 „
H. 4,58 „	H. 4,31 „

Das Cinchonin hat die Fähigkeit, sich sowohl mit einem, als auch mit 2 Molekülen einer einbasigen Säure zu verbinden. Die Verbindung der Chebulinsäure mit Cinchonin würde demnach einem sauren Salz entsprechen.

Ein analog dargestelltes Chininsalz erwies sich als nicht geschmacklos, wenn auch viel weniger intensiv bitter als salzsaures Chinin. Gerbsaures Chinin läfst sich bekanntlich in geschmacklosem Zustande herstellen.

Ich versuchte die Basizität der Chebulinsäure durch Titrieren mit Alkali festzustellen; sie löst sich in Laugen leicht. Doch selbst bei sehr starker Verdünnung und Anwendung von Zehntel-Normal-Natron, entstehen gefärbte Lösungen, die den Umschlag des Indikators nicht gut erkennen lassen. Die Resultate waren daher so schwankend, dafs sie keinen Wert hatten.

Benzoyl-Verbindung.

E. Baumann[1]) empfiehlt Benzoylchlorid als Reagenz für Hydroxylgruppen, namentlich von Alkoholen. Auch andere Körper reagieren darauf. Die Chebulinsäure bestand diese Reaktion.

2,0 g Chebulinsäure wurde in 90 ccm. 10 Proz. Natronlauge gelöst und mit 5 ccm Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis nur ein schwacher Geruch von letzterem sich wahrnehmen liefs. Es trat bald Reaktion ein, indem sich harzige Kügelchen abschieden, die sich allmälig zu einer teigartigen Masse vereinigten. Die Reinigung dieses Produktes machte einige Schwierigkeiten; es läfst sich seiner harzigen Beschaffenheit wegen nur oberflächlich auswaschen, da das Waschwasser nicht in die inneren Teile eindringen kann. Die Benzoyl-Verbindung wurde daher im Exsikkator vollständig ausgetrocknet und fein verrieben, und in diesem Zustande so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis mit Silbernitrat im Waschwasser keine Trübung mehr eintrat. Es verblieb jedoch noch immer eine saure Reaktion des Waschwassers von anhaftender Benzoesäure, die mit Wasser allein nicht zu entfernen war. Die überschüssige Benzoesäure wurde so fortgeschafft, dafs die Benzoyl-Verbindung abermals getrocknet und fein verrieben wurde. Nun wurde mit niedrig siedendem Petroleumäther gewaschen und zum Schluss der Petroleumäther mit Äther verdrängt. Das so gereinigte Produkt gab, in staubfeinem Zustande mit Wasser angeschüttelt, weder eine Chlorreaktion, noch wirkte es auf Lackmuspapier. Der Geruch nach Benzoylchlorid war vollständig geschwunden, die gereinigte Benzoyl-Verbindung zeigte nach wochenlangem Stehen im Exsikkator einen schwachen aromatischen Geruch, der derselben eigentümlich zu sein scheint.

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 19. IV (1886) pag. 3218.

Die Benzoyl-Verbindung ist gelblich und amorph. Beim Erwärmen zwischen Uhrgläsern schmilzt sie und es sublimiert Benzoesäure. Chloroform und Benzol lösen leicht, Alkohol erst nach längerem Stehen, Äther löst nur wenig und Petroleumäther und Wasser garnicht. Konz. Schwefelsäure löst leicht unter Bräunung; wurde der Lösung Wasser zugesetzt, so trübte sie sich ein wenig. Der Schmelzpunkt der Benzoyl-Verbindung wurde im Quecksilberbade im offenen Kapillarröhrchen mit elektrischem Läutesignal bestimmt und betrug im Mittel aus 4 Bestimmungen 88,5° (unkorrigiert.)

Die im Exsikkator getrocknete Benzoyl-Verbindung gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. 0,2215 g gaben:	0,0800 g H_2O	=	4,013 Proz.	H
	0,5090 „ CO_2	=	62,672 „	C
II. 0,2075 „ „	0,0730 „ H_2O	=	3,908 „	H
	0,4745 „ CO_2	=	62,366 „	C
III. 0,2800 „ „	0,1105 „ H_2O	=	4,385 „	H
	0,6376 „ CO_2	=	62,104 „	C
IV. 0,1689 „ „	0,0583 „ H_2O	=	3,835 „	H
	0,3913 „ CO_2	=	63,184 „	C

Im Mittel gefunden:	Es verlangt die Formel $C_{28}H_{20}(C_7H_5O)_4O_{19}$:
C. 62,580 Proz.	C. 62,22 Proz.
H. 4,035 „	H. 3,70 „
O. 33,385 „	O. 34,07 „

Um die Benzoylgruppen in Verbindungen zu bestimmen, versetzt man sie in der Regel mit überschüssiger titrierter Natronlauge, ermittelt die Menge der gesättigten Natronlauge und kann hieraus den Benzoylgehalt berechnen.

Bei der Benzoylchebulinsäure konnte dieses Verfahren nicht angewendet werden, denn einmal sättigt die sich zurückbildende Chebulinsäure einen Teil der Natronlauge, und zweitens nimmt die alkalische Lösung der Chebulinsäure, wie bereits erwähnt, an der Luft eine dunkle Färbung an, die den Umschlag des Indikators nicht deutlich sichtbar macht. Ich erzielte daher nur ganz unbrauchbare Resultate.

Das Produkt der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chebulinsäure ist wahrscheinlich eine Tetrabenzoylchebulinsäure.

Die grofse Anzahl von Sauerstoffatomen im Molekül der Chebulinsäure läfst mehr als 4 Hydroxylgruppen in demselben annehmen. Zur Bestimmung derselben stellte Fridolin[1]) eine Acetylverbindung her (durch Kochen von Chebulinsäure mit Acetanhydrid). Er erhielt eine Verbindung, die in der Formel $C_{28}H_8(C_2H_3O)_{16}O_{19}$ ihren Ausdruck findet. Ihre Zusammensetzung entsprach folgenden Zahlen:

C. 53.97 Proz.
H. 4,17 „
O. 41,86 „

Die Acetylgruppen sind leider nicht als solche gesondert bestimmt worden. Es erscheint mir daher zweifelhaft, ob wirklich soviel Acetylgruppen vorhanden gewesen sind, denn 15—17 Acetylgruppen in das Molekül der Chebulinsäure eingeführt, geben in ihrer prozentischen Zusammensetzung so geringe Differenzen, dafs eine Elementar-Analyse allein kaum ausschlaggebend sein kann.

Eine für die Analyse brauchbare Acetylverbindung war mir nicht möglich zu erhalten. Wurde Chebulinsäure mit Acetanhydrid am Rückflufskühler gekocht, so war das Produkt fast unveränderte Chebulinsäure. Erhitzte ich aber im Druckfläschchen etwa bis auf den Siedepunkt (Acetanhydrid siedet bei 137°), so trat eine Verkohlung ein und es konnten keine weiteren Produkte abgeschieden werden.

Phenylhydrazin-Verbindung.

Wird 1 Teil Chebulinsäure mit 25 Teilen frischbereiteten E. Fischer'schen Reagens — 2 Grm. salzsaures Phenylhydrazin und 3 Grm. essigsaures Natron in 25 ccm. Wasser gelöst — übergossen und im Becherglase im Dampfbade erhitzt, so tritt alsbald eine rotgelbe Färbung auf und es scheidet sich weiter ein brauner, öliger Absatz an den Rändern ab. Bei weiterem Stehen auf dem Dampfbade tritt nach etwa einer halben Stunde eine vollständige Lösung ein. Läfst man die Lösung nun erkalten, so scheidet sich am Boden des Gefäfses eine braune, knetbare Masse ab, die das Aussehen eines weichen Harzes hat und amorph ist. Die wässerige Flüssigkeit wurde abgegossen und die Masse wiederholt mit Wasser durchgeknetet.

[1]) Diss. pag. 92.

Die Phenylhydrazin-Verbindung stellt, lufttrocken und fein verrieben, ein ziegelrotes Pulver dar. Sie löst sich in heifsem Wasser mit schwachsaurer Reaktion auf, beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit eine gelbrote Trübung an, indem sich die Verbindung in kleinen Tröpfchen wieder abscheidet. In Alkohol ist sie leicht löslich; der alkoholischen Lösung kann Wasser bis zu einer gewissen Verdünnung zugefügt werden, ohne dafs eine Trübung entsteht. In Äther ist sie weniger leicht löslich.

In alkoholischer Lösung ruft Eisenchlorid eine schwarzblaue, in sehr verdünnter Lösung eine grüne Färbung hervor; wird etwas Soda oder Ammoniumkarbonat zugefügt, so geht die Lösung in schmutzig-violettrot über und es entsteht ein Niederschlag. Mit Natronlauge tritt eine charakteristische Farbenreaktion auf von der noch die Rede sein wird. Der Schmelzpunkt lag bei 142° (unkorr.).

Böttinger[1]) hat das Verhalten des Phenylhydrazins dem Tannin gegenüber studiert und hat eine wohlcharakterisierte Verbindung erhalten. Wehmer und Tollens[2]) konnten im käuflichen Tannin keinen Zucker nachweisen — durch Bildung von Lävulinsäure, — es ist daher dem Gerbstoff eigentümlich, mit Phenylhydrazin eine Verbindung einzugehen. Wird dieser Verbindung, wie Böttinger fand, etwas konz. Natronlauge zugesetzt, so tritt eine intensive grünblaue Färbung ein.

Auch ich habe mich überzeugt, dafs sich aus der Chebulinsäure keine Lävulinsäure bildet. Es hatte sich bei der Behandlung mit conc. Salzsäure Gallussäure gebildet, die Silbernitrat reducierte.

Ich habe Tannin, wie auch Gallussäure, in gleicher Weise, wie oben für Chebulinsäure angegeben, mit Fischer'schem Reagens behandelt und die erhaltenen Produkte mit der Chebulinsäure-Verbindung auf ihr Verhalten gegen Natronlauge verglichen.

Werden die Produkte auf Uhrgläschen in Alkohol gelöst und einige Tropfen konz. Kalilauge zugefügt, so giebt:

I. Tannin: eine prachtvolle grün-blaue Färbung. Alsbald tritt eine Gasentwickelung ein und es röten sich die Ränder, nach und nach wird die ganze Flüssigkeit himbeerrot und später braunrot. Die himbeerrote Lösung zeigt im Spektroskop zwischen blau und grün

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 246 pag. 128 u, 255 pag. 341.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 243 pag. 327.

eine Verdunkelung, kein deutliches Band. Die Stärke der Absorption hängt von der Konzentration ab.

II. Chebulinsäure: nur rasch vorübergehend eine grüne Färbung, die sehr bald einer himbeerroten, dann braunroten Platz macht. Spektroskopisch gleich I.

III. Gallussäure: gar kein grün, sondern gleich himbeerrot, dann braunrot. Spektroskopisch gleich I.

Die Produkte scheinen demnach nicht gleich zu sein, da nur der Schluss der Einwirkung von Kalilauge das gleiche Bild zeigt.

Obgleich ich die Phenylhydrazin-Verbindung nicht für einheitlich halte, habe ich den Stickstoff in derselben bestimmt. Es wird vielleicht späteren Untersuchern gelingen die Verbindung krystallinisch und rein zu erhalten. Nach Kjeldahl wurde der Stickstoff bestimmt und es sättigten 0,391 g 11,2 ccm Zehntel-Normal-Schwefelsäure = 4,01 Proz. Stickstoff.

Einwirkung von Salzsäure-Gas in alkoholischer Lösung.

Fridolin hat nach den Angaben von Schiff für Gallussäure-Aethylester[1]) einen Chebulinsäure-Aethylester[2]) dargestellt. Bei Wiederholung dieses Versuches kam ich zu anderen Resultaten.

10 g Chebulinsäure wurden in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst, die heifse Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, etwas eingedampft und der sirupdicken Lösung kalkfreies Baryumkarbonat im Überschufs zugesetzt; alsdann wurde getrocknet. Ernst und Zwenger[3]) raten bei der Darstellung des Gallussäure-Aethylesters die Masse einige Zeit über 100° zu erhitzen, damit die Krystallisation später leichter vor sich geht. Diesen Vorschlag befolgte auch ich. Die gepulverte Masse wurde hierauf mit Äther erschöpft und dieser verdunstet. Es hinterblieb eine amorphe Masse, die auch nach abermaligem Lösen in Äther und Verdunsten nicht krystallinisch wurde, und sich auch aus heifsem Wasser, worin sie leicht löslich war, nur amorph abschied. Diese Masse war nicht einheitlich, denn siedendes Chloroform entzog einen krystallinischen Körper, den ich vorläufig mit A.

[1]) Diss. pag. 92
[2]) Schiff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 163 (1872). pag. 216.
[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm, 159. pag, 28.

bezeichne, während die Hauptmenge amorph hinterblieb; ich bezeichne letztere mit B. Diese Reinigung mit Chloroform wurde mehrere Male vorgenommen.

Der aus Chloroform erhaltene krystallinische Körper A. hatte die eigentümlichen Formen des Gallussäure-Aethyläthers; bei näherer Untersuchung erwies er sich in der That als solcher. Löslichkeitsverhältnisse, Reaktionen und Schmelzpunkt waren die nämlichen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 150 -152°. Ernst und Zwenger geben 150° an, andere Autoren fanden andere Zahlen.

Der Körper B. war amorph und, fein zerrieben, hellgelb gefärbt. Aufser in Äther, löst er sich leicht in Alkohol. Kaltes Wasser löst nicht viel von diesem Produkte auf, warmes dagegen löst es leicht; beim Erkalten scheidet es sich jedoch nur wieder amorph ab. Wäre B. unveränderte Chebulinsäure gewesen, so hätte sie sich krystallinisch abscheiden müssen. Die wässerige Lösung reagierte sauer. Der Geschmack war adstringierend und nachhaltig bitter.

Eisenchlorid gab in verdünnter Lösung eine schwarzblaue, in konzentrierter eine grünliche Färbung. Cinchoninsulfat und Leim wurden gefällt. Silbernitrat in der Kälte und Fehling'sche Lösung beim Kochen reduciert. Natronlauge gab eine braune Lösung, Barytwasser eine malachitgrüne Fällung. Cyankaliumlösung wurde beim Schütteln rosa gefärbt. Vanadinsaures Ammon gab eine olivgrüne Färbung, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, eine grüne, bald abblassende Lösung. Bleiacetat, Kupfersulfat, Zinkacetat gaben Fällungen, ebenso Barytacetat. Die Acetate des Calciums, Magnesiums und Strontiums gaben nur geringe Fällungen.

Bei 100° darf die Substanz nicht getrocknet werden, da hierbei eine starke Bräunung eintritt. Im offenen Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt sie bei 132° unter Zersetzung. Zwischen Uhrgläsern vorsichtig bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzt, sublimieren Krystalle, die in ihrer Form durch die Temperatur beeinflufst werden, meist aber Nadeln darstellen. Der Rückstand ist eine schwarze Masse. Eine Elementaranalyse des Sublimates konnte nicht ausgeführt werden, weil die Ausbeute zu gering war. Das Verhalten Reagentien gegenüber liefs jedoch auf Pyrogallol schliefsen.

Die Elementaranalyse der mehrere Wochen über Kalk und Schwefelsäure aufbewahrten, lufttrockenen Substanz B. gab folgende Zahlen:

I. 0,2607 g gaben 0,1013 g H_2O = 4,317 Proz. H
0,4641 „ CO_2 = 48,446 „ C
II. 0,3195 „ „ 0,1373 „ H_2O = 4,774 „ H
0,5590 „ CO_2 = 47,716 „ C
III. 0,2593 „ „ 0,1110 „ H_2O = 4,756 „ H
0,4560 „ CO_2 = 47,961 „ C
IV. 0,3180 „ „ 0,1270 „ H_2O = 4,437 „ H
0,5562 „ CO_2 = 47,701 „ C

Im Mittel
gefnnden
C = 47,96 Proz.
H = 4,57 „

Hieraus lassen sich die Formel $C_8 H_9 O_6$ und Multipla derselben berechnen.

Ein Barytsalz dieser Verbindung wurde dargestellt, indem eine verdünnte wässerige Lösung mit Barytacetatlösung (2 Proz.) heifs gefällt wurde. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag auf einem Saugfilter abfiltriert, einige Male mit wenig Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. Der Niederschlag war amorph. Der Barytgehalt wurde nach dem Verbrennen als Sulfat bestimmt.

I. 0,192 g gaben 0,0223 g $BaSO_4$ = 6,83 Proz. Ba.
II. 0,209 „ „ 0,0250 „ „ = 7.03 „ „
Im Mittel 6,93 Proz. Ba.

Ein Bleisalz wurde analog dargestellt. Der Bleigehalt wurde durch Veraschen und Oxydieren bestimmt.

1. 0,1292 g gaben 0,0430 g PbO = 30,893 Proz. Pb.
II. 0,1376 „ „ 0,0462 „ „ = 31,166 „ „
Im Mittel 31,03 Proz. Pb.

Werden einige dg Gallussäure-Äthylester mit verdünnter Natronlauge aus Glaskolben kleinster Dimension destilliert, so erhält man leicht noch nachweisbare Mengen Äthylalkohol. Der Körper B. in gleicher Weise behandelt, gab ein Destillat, welches die Jodoformprobe bestand (der Niederschlag war amorph), eine Bildung von xanthogensaurem Kali aber konnte nicht beobachtet werden.

Aus obigen Resultaten glaube ich den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs sich die Chebulinsäure in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Gallussäure und eine der Gerbsäure ähnliche Substanz gespalten

hat, die keinen Ester bildet — wenigstens nicht unter den obwaltenden Umständen.

Spaltung vermittelst Schwefelsäure.

Wie schon mehrmals erwähnt, spaltet sich die Chebulinsäure in Gallussäure und Gerbsäure. Die Resultate des letzten Abschnittes bestätigen die Angabe Fridolin's. In der Hoffnung, auch die Gerbsäure durch Hydrolyse, d. h. die Chebulinsäure vollständig in Gallussäure umzuwandeln, habe ich die bei 100° getrocknete Chebulinsäure mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration bestimmte Zeit im offenen Gefäfs am Rückflufskühler gekocht. Die Zersetzung trat bald ein, denn die abgekühlte Flüssigkeit blieb klar. Es wurde hierbei immer ein Teil Chebulinsäure mit 50 Teilen der verdünnten Schwefelsäure zusammengebracht. Nach Beendigung des Kochens wurde die saure Lösung mit Äther so lange ausgeschüttelt, als noch etwas gelöst wurde. Der Äther wurde alsdann verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen. Er bestand aus Gallussäure.[1])

Die Lösung nahm bald eine tiefrotbraune Farbe an und es schied sich ein beträchtlicher schwarzbrauner Niederschlag ab, der jedoch nicht mit Ellagsäure identifiziert werden konnte.

I. 0,5035 g Chebulinsäure mit 5 Proz. Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht, gaben 0,2525 g Gallussäure = 50,15 Proz.

II. 0,5565 g mit 10 Proz. H_2SO_4 6 Stunden gekocht, gaben 0,311 g Gallussäure = 55,88 Proz.

III. 0,7175 g mit 12,5 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,4335 g Gallussäure = 60,42 Proz.

IV. 0,6818 g mit 15 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,4335 g Gallussäure = 63,58 Proz.

V. 0,6462 g mit 20 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,4477 g Gallussäure = 69,28 Proz.

Bei den Versuchen III—V mufste die Zeit gekürzt werden, denn die Lösungen wurden dunkelbraun und es schied sich ein geringer schwarzer Niederschlag ab.

VI. 0,7736 g mit 33 Proz. H_2SO_4 3 Stunden gekocht, gaben 0,5075 g Gallussäure = 65,60 Proz.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs sich die Chebulinsäure bei der Hydrolyse dem Tannin nicht analog verhält. Die gröfste

[1]) Wurde Tannin 6 Stunden lang mit 10 Proz. Schwefelsäure gekocht, so fand ich fast seine ganze Menge als Gallussäure wieder.

Ausbeute an Gallussäure wurde mit 20prozentiger Schwefelsäure erhalten. Woraus der schwarzbraune Niederschlag besteht und was sich aus dem Rest der Chebulinsäure gebildet hat, ist mir zur Zeit nicht möglich zu sagen. Wird die saure wässerige Lösung, nach Entfernung der Gallussäure, vom gelösten Äther befreit und mit Essigäther ausgeschüttelt, so hinterläfst dieser beim Verdunsten nur einen amorphen Rückstand.

Die Reduktionsversuche, welche ich mit der Chebulinsäure ausführte, waren, aus Mangel an Material, nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet. Auch bei der Reduktion der Gallussäure und des Tannins konnte ich Benzoësäure und Salicylsäure, welche nach den Angaben von Guignet (Compt. rend. 113, 200) entstehen sollen, nicht mit Sicherheit nachweisen.

Bestimmung des Eisens im Brunnenwasser auf kolorimetrischem Wege und Verwendung der Gerbsäure zu diesem Zwecke

von Dr. F. Gerhard in Wolfenbüttel.

Eingegangen den 10. XII. 1892.

Das Vorkommen von Eisen in Trinkwässern hat seit einigen Jahren eine erhöhte Bedeutung gewonnen. Während es nämlich in früheren Zeiten meist üblich war, für städtische Wasserleitungen das Wasser der nahen Flüsse zu verwenden, kommt man hiervon mehr zurück und sucht das nötige Wasser dem Untergrunde mittels Tiefbrunnen zu entnehmen. Solches Wasser ist in der Tat häufig auch sehr rein und gut, und ein bei weitem besseres Trinkwasser, als das der Flüsse.

Nun macht man aber häufig die Erfahrung, dafs das Wasser solcher Tiefbrunnen sich eisenhaltig zeigt. Sehr bekannt ist dies in letzter Zeit bei dem Bohren von Brunnen in der Stadt Hamburg geworden, wo die meisten derselben ein eisenhaltiges Wasser lieferten. Und auch in anderen Orten, besonders der norddeutschen Tief-Ebene hat man diese Beobachtung gemacht. So kamen denn die Analytiker

öfters in die Lage, Wasser auf den Eisengehalt zu prüfen und die Menge des Eisens zu bestimmen.

Für praktische Zwecke wird nun das Eisen gewöhnlich auf kolorimetrischem Wege ermittelt. Nach Kubel und Tiemann wird ein Quantum Wasser, mit etwas Salzsäure und Kaliumchlorat versetzt, eingeengt und in dieser (von Chlor sorgfältig befreiten) Flüfsigkeit die Menge des Eisens durch Zufügung von Rhodankalium oder Ferrocyankalium bestimmt. Die Methode ist nicht eben bequem, es mufs ein Eindampfen stattfinden und dann das überschüfsige Chlor entfernt werden, und das ist nicht so sehr schnell auszuführen. Hinsichtlich der Frage, welchem Reagens der Vorzug zu geben sei, sind die Meinungen geteilt. Kubel und Tiemann empfehlen das Blutlaugensalz, Jolles und Proskauer bevorzugen das Rhodankalium. Es ist sicher, dafs sich bei Beiden kleine Mifsstände bemerkbar machen, und dafs es einiger Uebung bedarf, um gleichmäfsige, gut vergleichbare Färbungen zu erzielen.

Beim Rhodankalium ist zu bemerken, dafs dasselbe nicht sehr empfindlich ist, bei weitem nicht so empfindlich als Ferrocyankalium. Für das erstere Reagens liegt die Empfindlichkeitsgrenze bereits bei 0,5 Milligr. Fe im Liter, schon 0,2 Milligr. Fe giebt keine irgend bemerkbare Färbung mehr.

Ferrocyankalium ist schärfer, mit 0,5 Milligr. Fe im Liter erhält man eine schöne, hellblaue Farbe und selbst $^1/_{10}$ Milligr. giebt noch eine bemerkbare, allerdings sehr schwache Färbung. Die Reaktion ist so empfindlich, dafs man bei Anwendung dieses Reagenzes nur selten nötig haben wird, das zu untersuchende Wasser auf ein geringes Volumen einzuengen.

Auch die Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd durch Erhitzen mit Salzsäure und Kaliumchlorat kann man meistens umgehen. Das Eisen ist in den Brunnenwässern ursprünglich wohl stets als Ferrokarbonat gelöst; das Wasser ist klar und hat einen tintenartigen Geschmack. Aber schon nach kurzer Zeit beginnt es sich zu trüben in Folge der Ueberführung des Karbonates in Hydroxyd durch den Sauerstoff der Luft, und nach wenigen Stunden ist in dem Wasser keine Spur von Eisen mehr in Lösung, alles Eisen liegt als Hydroxyd am Boden.

Versetzt man das Wasser nun mit etwas Salzsäure und erwärmt, so erhält man auf die einfachste Weise eine zur kolorimetrischen Bestimmung geeignete Flüssigkeit, die alles Eisen als Chlorid enthält, und in der dasselbe bis auf $^1/_5$ mg im Liter genau ermittelt werden kann. Will man noch geringere Mengen feststellen, so mufs man allerdings einengen, doch wird dies für praktische Zwecke wohl seltener nötig sein. Wie oben erwähnt, verrät sich selbst $^1/_{10}$ mg im Liter noch durch einen schwach bläulichen Schimmer. Ein so geringer Gehalt an Eisen verrät sich dem aufmerksamen Kenner allerdings immer noch durch Aussehen und Geschmack des Wassers, vom Publikum wird es aber nicht bemerkt. Ich will hier erwähnen, dafs nach den Beschlüssen des 6. internationalen Pharm.-Kongresses in Brüssel im Trinkwasser nicht mehr als 3 mg Eisen im Liter enthalten sein soll. Meiner Meinung nach ist diese Grenze zu hoch. Wenn ein solcher Gehalt an Eisen auch nicht gesundheitsschädlich wirkt, so kann ein derartiges Wasser doch nicht als ein normales Trinkwasser gelten.

Wenn wir nun auch im Rhodankalium und Ferrocyankalium gute Reagentien auf Eisen besitzen und insonderheit das letztere sich als aufserordentlich empfindlich erweist, so giebt es doch noch ein anderes Reagens, das, wie mir scheint, noch etwas empfindlicher und auch sonst den beiden vorzuziehen ist. Dieses Reagens ist die Gerbsäure. Die Verwendung derselben gewährt folgende Vorzüge:

1. Sie ist ebenso empfindlich und vielleicht sogar noch etwas empfindlicher als Ferrocyankalium, und man hat infolge dessen selten nötig, das zu untersuchende Wasser zu konzentrieren.
2. Die Reaktion in Wässern tritt auch ein, in denen sich das Eisen noch auf der Oxydulstufe befindet; es ist eine vorherige Überführung des Eisens in Oxydsalz nicht nötig.
3. Die Färbung tritt schneller, gleichmäfsiger und sicherer ein, als bei den andern beiden Reagentien.

Von den verschiedenen Arten von Gerbsäure (Katechu-, China-, Kaffee-, Ratanhia-Gerbsäure) hat sich mir die Gallusgerbsäure (das Tannin der Apotheken) als das brauchbarste erwiesen.

Um nun aber die Gerbsäure zur kolorimetrischen Prüfung verwenden zu können, mufs man selbstverständlich in solcher Weise arbeiten, dafs man stets klare Flüssigkeiten erhält, sonst sind rich-

tige Vergleichungen unmöglich. Versetzt man eisenhaltiges Wasser ohne weiteres mit Gerbsäure, so entstehen Trübungen und mifsfarbige Niederschläge, Reaktionen, die für den vorliegenden Zweck absolut nicht zu verwerten sind.

Bietet man jedoch das Eisen zu dem Tannin in schwach alkalischer Lösung oder in einer Form, wo es durch Alkalien nicht gefällt werden würde, so entsteht nicht ein Niederschlag, sondern nur eine intensive, schöne rosa oder lila Färbung.

Bekanntlich werden weinsaures, citronensaures Eisenoxyd, Eisen-Doppelsalze der Pyrophosphorsäure u. a. durch Alkalien nicht gefällt, und diese sind daher geeignet zur Anstellung der Reaktion. Von den genannten Salzen habe ich das letztgenannte (Salz der Pyrophosphorsäure) für das geeignetste befunden. Um die Reaction mit Tannin anzustellen, versetzt man deshalb das Wasser zunächst mit einer Lösung von krystall. Natriumpyrophosphat und fügt erst dann das Reagens zu.

Beim Versetzen einer Kalk und Eisen etc. enthaltenden Flüssigkeit mit Natriumpyrophosphat entsteht zuerst ein Niederschlag von Calcium- und Eisenpyrophosphat; derselbe löst sich jedoch in einem Überschusse des angewandten Salzes auf, und man erhält sofort eine klare Lösung. Fügt man nun Tannin zu, so entsteht eine schöne rosa oder lila Färbung, die bei einem Gehalt von 1 mg Fe im Liter sehr intensiv und deutlich, selbst bei $^1/_{10}$ mg noch schwach rosa und unter günstigen Umständen selbst bei $^1/_{15}$ mg noch, allerdings nur sehr schwach, bemerkbar ist.

Für das Gelingen der Reaktion sind jedoch ferner noch folgende Punkte zu beachten:

Das eisenhaltige Wasser mufs, wie bereits erwähnt, neutral oder schwach alkalisch sein, denn freie Säuren heben die Färbung auf und starke freie Alkalien geben mit Tannin schon allein starke Färbungen; diese Färbungen sind freilich anderer Art, als die durch Eisensalz hervorgerufenen, sind schmutzig und unschön, und treten auch erst allmälig ein. Doch ist zu bemerken, dafs von Ätznatron und Ätzkali schon sehr geringe Mengen genügen, um mit Gerbsäure Färbung zu geben, bei Ammoniak und kohlensauren Alkalien tritt sie erst bei gröfserer Menge und nach längerer Zeit ein. Ja, pyrophosphorsaures Natrium in konzentrierter Lösung bewirkt (offenbar

infolge seiner basischen Natur) bei längerem Stehen schon allein eine Färbung der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit. In nicht ganz schwachen Lösungen von Kalk-, Magnesiasalzen etc., ja selbst in konzentrierten Alkalisalzlösungen ruft Gerbsäure bei längerem Stehen Trübungen hervor, die störend wirken könnten.

Es ist nun aber sehr leicht, diese Fehlerquellen zu vermeiden, und man arbeitet nach folgender Methode absolut sicher:

Man hält folgende Flüssigkeiten vorrätig:

1. Eine Lösung von 1 Teil kryst. Natriumpyrophosphat in 20 Teilen Wasser.
2. Eine Lösung von 1 Teil Tannin in 20 Teilen schwachem Spiritus.
3. Eine Eisenlösung, die in jedem ccm 0.1 mg. Fe in der Form von Eisen-Natriumpyrophosphat enthält.

Man erhält solche Flüssigkeit, wenn man 0.898 Eisenalaun und 2.5 kryst. Natriumpyrophosphat in Wasser löst und zum Liter verdünnt, oder indem man 1 g offizinelle Eisenchloridflüssigkeit mit 50 ccm der obigen Natriumpyrophosphatlösung mischt und die klare Flüssigkeit ebenfalls auf 1 Liter bringt. Diese Lösungen sind ohne Zersetzung lange Zeit haltbar, bleiben klar und scheiden keine basischen Salze aus.

Wird das zu untersuchende Wasser ganz frisch eingeliefert, wo es noch klar ist und das Eisen sich noch als Karbonat in gelöstem Zustande befindet, so versetzt man 100 ccm desselben sofort mit 20 ccm der Lösung von pyrophosphors. Natrium und sodann mit 5 Tropfen Tanninlösung. (20 ccm Natriumpyrophosphatlösung dürften wohl genügen, selbst im härtesten Brunnenwasser, das anfänglich sich ausscheidende Calciumpyrophosphat wieder zu lösen).

Nach wenigen Sekunden ist die erwünschte konstante Färbung eingetreten und diese vergleicht man in bekannter Weise mit der Färbung, die eintritt, wenn man 100 ccm eisenfreien Wassers mit 20 ccm Natriumpyrophosphat und einer gewissen Menge Eisenlösung und Tannin versetzt.

Etwas umständlicher ist der einzuschlagende Weg, wenn (wie es wohl meistens der Fall ist) sich das Eisen bereits ganz oder zum Teil abgeschieden hat.

Dann schüttelt man das Wasser auf, bringt etwa 150 ccm in eine Kochflasche, fügt 1,0 Oxalsäure hinzu und erhitzt. Der Eisenniederschlag löst sich in der Oxalsäure sehr leicht. Die noch heifse Flüssigkeit versetzt man nun mit einem Körnchen Kaliumcitrat (um eine Fällung des Eisens zu verhindern) und darauf mit so viel reinem Calciumkarbonat, dafs die Oxalsäure vollständig gesättigt wird und eine neutrale Flüssigkeit entsteht. Dieselbe wird klar abfiltriert, was schnell und leicht gelingt und ist nun vortrefflich geeignet zur Anstellung der Tanninreaktion.

Man fügt zunächst wieder 20 ccm Natriumpyrophosphat, dann 5 Tropfen Tanninlösung zu und verfährt wie oben. Auch diese Prüfung ist in kurzer Zeit und leicht in durchaus sicherer Weise zu erledigen.

Als Vergleichsflüssigkeit verwendet man am besten eine Flüssigkeit, die man erhält durch Vermischung von 100 ccm Wasser mit 20 ccm Natriumpyrophosphat, 5 Tropfen Tannin und 1 ccm der obigen Eisenlösung. Diese Flüssigkeit enthält 0,1 mg Fe, entspricht also 1 mg Fe im Liter. Stärkere Färbungen oder schwächere scheinen mir weniger geeignet zur Vergleichung.

Am schnellsten und sichersten kommt man, wie gesagt, zum Ziele, wenn das Wasser frisch und noch klar eingeliefert wird.

Wenn das Eisen sich bereits ausgeschieden hat, so kann man leicht getäuscht werden: man kann nicht wissen, ob das Wasser vorher ganz klar gewesen ist, ob die Trübung ausschliefslich von ausgeschiedenem Eisenhydroxyd herrührt, oder ganz oder zum Teil von Eisenrost, der nicht gelöst gewesen war, oder auch von eisenhaltiger Erde oder dergl. Es handelt sich bei der Untersuchung meist um Wasser aus frisch erbohrten Brunnen, wo dergleichen Vorkommnisse besonders leicht möglich sind.

Der Chemiker ist meist nicht im Stande, zu entscheiden, ob der schmutzige Niederschlag von gelöst gewesenem und wieder ausgeschiedenem Eisen herrührt, oder andern Ursachen zuzuschreiben ist, und daher wird er in allen Fällen gut thun, wenn es irgend möglich ist, sich ganz frisch geschöpftes, noch klares Wasser bringen zu lassen. Die Untersuchung führt dann zu ganz sicheren Resultaten und ist auf die leichteste und schnellste Weise auszuführen.

Verzeichnis

über Band 230 des Archivs der Pharmacie (Jahrgang 1892).

I. Autorenverzeichnis.

A.

Adolphi, W., Chebulinsäure 684

B.

Baumert, G., Bestimmung von Glycerin im Wein 324

Beckurts, H., Beiträge zur Kenntnis des Anemonins 182.

Alkaloïdgehalt der Rinde von Strychnos Nux vomica und der Samen von Strychnos potatorum 549.

— und Brüche, F., Wertbestimmungen der Harze und Balsame 64.

— und Hartwich, C., Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnis der Kakaobohnen 589.

Bider, G., Spektroskopisches Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen 609.

Brüche, F., siehe Beckurts, H., und Brüche, F.

D.

Dieckhoff. E., siehe Engler, C. und Dieckhoff, E.

E.

Engler, C. und Dieckhoff, E., über Theeröl-Seifenlösungen in ihrer Anwendung zur Desinfection, insbesondere über das Lysol 561.

F.

Fischer, X., Chemische Zusammensetzung altägyptischer Augenschminken 9.

Flückiger, F. A., Bemerkungen über Kamála und Waras 2.

— Schwarzer Phosphor 159.

— Asche der Kamala 249.

— Verbreitung der Alkaloïde in den Strychnosarten 343.

G.

Gerhardt, F., Bestimmung des Eisens im Trinkwasser auf kolorimetrischem Wege 705.

Gerock, J. E. und Skippari, F. J., Sitz der Alkaloïde im Strychnossamen 555.

Grützner, B., Haltbarkeit titrirter Lösungen des Kaliumpermanganats 321.

H.

Hartwich, C., Zur Kenntnis der Strophanthus- und einiger mit denselben verwandter Samen 401.

Siehe auch Beckurts. H. und Hartwich. C.

Hilger, A., Siehe Senger O. E., Pabst. Th., Fischer, X. und Lendrich, K.

Hiller-Bombien, O., Zur Kenntnis der Geoffroyarinden. 513,

Holdermann, E., Siehe Vulpius, G. und Holdermann, E.

K.

Klein, J., Santonin I. 499.
— Santonin II. 675.
Kiliani, H., Digitalin. verum 250.
— Darstellung von Digitogenin 261.
Kosmann, B., Über die Abhandlung von W. Kubel: Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd 352.
Kubel, W., Einwirkung von Magnesiumacetat auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd 173.
Kwasnik, W., Chemische Untersuchung des flüchtigen Öles der Lindera sericea (Kuromoji-Öl.) 265.

L.

Lendrich, K., Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile von Menyanthes trifoliata und Erythraea Centaurium 38.
Link, C., Berberin und Hydroberberin 291.

M.

Merck, E., Nebenalkaloïde der Belladonna 134.
— Terpinhydrat aus Eukalyptusöl 169.

O.

Oesterle, O., Studien über Guttapercha 641.
Otto, R., Erklärung zu der Arbeit W. Spring und E. Bourgeois 1.

P.

Papst, Th., Zur chemischen Kenntnis der Früchte von Capsicum annuum 108.
Partheil, A., Cytisin und Ulexin 448.

S.

Semmler, F. W., Aetherisches Öl des Knoblauchs (Allium sativum) 434.
— Aetherisches Öl der Küchenzwiebel (Allium cepa) 443.
Schmidt, E. Skopolamin 207.
— Berberisalkaloïde 287.
— Siehe auch Link, C., Partheil, A., Weber, J.
Senger, O. E., Absynthiin, der Bitterstoff der Wermutpflanze 94.
Seubert, K., Gehaltsbestimmung von Eisenpräparaten 142.
Skippari, F. J., Siehe Gerock, J. E. und Skippari, F. J.
Soldaini, A., Alkaloïde von Lupinus albus 61.
Starting, A., Benzoësäuredarstellung 342.

T.

Tavel, E., und Tschirch, A., Jodtrichlorid 331.
Tschirch, A., Untersuchungen über Sekrete 641.
— siehe Tavel, E., u. Tschirch, A.,

V.

Vinassa, E., Untersuchungen von Safran und sogenannten Safransurrogaten. 353.
Vulpius, G., u. Holdermann, E., Prüfung von Ferrum reductum 552.

W.

Weber, J., Ätherisches Öl der Blätter von Cinnamomum ceylanicum 232.
Wedemeyer K., Calciumplumbat und dessen Verwendung zu Aschenanalysen 263.

II. Sachverzeichnis.

A.

Absinthiin, der Bitterstoff der Wermutpflanze (Artemisia Absinthium) 94. Darstellungsversuche aus dem wässerigen Auszug 98. Aus dem alkoholischen Auszug 99. Aus dem ätherischen Auszug 100. Zusammensetzung des Absinthiins 103. Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure 103. Traubenzucker, ätherisches Oel und Oxy-

säure $C_{21}H_{26}O_6$ als Spaltungsprodukte 104. Acetylderivat der Oxysäure 105. Kalischmelze (Phloroglucin) 106. Reduktion und Oxydationversuche 106.
Acetylcytisin 490.
Aetherisches Oel der Blätter von Cinnamomum ceylanicum 232. Eigenschaften 234. Zimmtaldehyd 235. Terpene 236. Eugenol 237. Nichtnachweisbarkeit von Methyleugenol 239, von Benzoësäure 240. Zimmtwurzelöl des Handels 240. Benzaldehyd 243. Safrol, nachgewiesen durch die Ueberführung in Piperonylsäure 245, durch Elementaranalyse 246. Eugenol 246. Nichtnachweisbarkeit von Methyleugenol 247.
Aethylamoniumbase des Hydroberberins 307. Vergl. Hydroberberin.
Aethylcytisinhydrojodid 480. Aethylcytisinplatinchlorid 481. Goldsalz 481
Aethylhydroberberin 307, 311. Vergl. Hydroberberin.
Alban 653.
Alben 658.
Allium Cepa, ätherisches Oel 443
Allium sativum, ätherisches Oel 434.
Alkaloïde von Lupinus albus 61.
— Verbreitung derselben in den Strychnosarten 343.
Alkaloïde aus Belladona 134.
— Sitz derselben im Strychnossamen 555.
Alkaloïdgehalt von Strychnos Nux vomica und Strychnos potatorum 549.
Allylsulfid, Abwesenheit im Knoblauchöl 442; im Zwiebelöl 448. Eigenschaften 441, 443.
Ammoniacum, Wertbestimmung 93.
Amylnitrit, spektroskopischer Nachweis im Blut 637.
Anemonencampher 188.
Anemonin, Beiträge zur Kenntnis desselben 182. Verbreitung 185. Darstellung 187. Anemonencampher 188. Anemonin 189. Anemonsäure 192, 194. Anemoninsäure 193, 195. Isoanemonsäure 193. Verhalten von Anemonin gegen Bleioxyd 194. gegen Salzsäure 195, gegen verd. Schwefelsäure 197, gegen Natron- und Kalilauge 198, gegen Barytwasser 199. gegen Essigsäureanhydrid (Isoanemonin) 201, gegen Phenylhydrazin 202, gegen Hydroxylamin 203, gegen Natriumbisulfit 203, gegen Nitroprussidnatrium 203, gegen Ammoniak 204, gegen Brom 205.
Anemoninsäure 193, 195.
Anemoninschwefligsaures Natrium 203.
Anemonintetrabromid 205.
Anemonoxim 203.
Anemonsäure 192, 194.
Antimonwasserstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 632.
Apoatropin 137. Salze 137, 138. Spaltung in Tropin und Atropasäure 139, 141. Unterschied von Atropamin 140.
Arriba-Guayaquil-Kakao 597.
Arsenwasserstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 631.
Asche der Kamala 249.
Aschenanalyse, Verwendung des bleisauren Calciums 263.
Asa foetida, Wertbestimmung 90.
Atropasäure aus Apoatropin 141 aus Scopolamin 227.
Augenschminken, Zusammensetzung altaegyptischer 9.

B.

Bahia-Kakao 593, 594.
Balsame, Wertbestimmung 64.
Balsamum Copaivae, Wertbestimmung 65.
— Peruvianum, Wertbestimmung 73.
— Tolutanum, Wertbestimmung 82.
Beaumontia grandiflora 426.
Belladonna, Nebenalkaloïde 134. Apoatropin 137. Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat 137. Goldsalz, Platinsalz, Quecksilbersalz 138. Zinndoppelsalz, Chromat, Pikrat 138. Tropin als Spaltungsprodukt des Apoatro-

pins 139. Unterschied von Atropamin und Apoatropin 140. Atropasäure aus Apoatropin 141.
Benzaldehyd aus Zimtwurzelöl des Handels 243.
Benzoë, Wertbestimmung 85.
Benzoësäure, Nichtnachweisbarkeit im Zimtblätteröl 240.
— Darstellung 342.
Benzol, Löslichkeit in wässerigen Salzlösungen 586, 588.
Berberin und Hydroberberin 291.
Berberin, Verhalten gegen Brom 288, 293. Bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid 294. Bromwasserstoffsaures Berberindibromid 295. Bromwasserstoffsaures Berberin 296.
Berberisalkaloïde 287.
Bestandteile von Menyanthes trifoliata und Erythraea Centaurium 38.
Bestimmung des Glycerins im Wein 324.
Bitterstoff aus Menyanthes trifoliata 42.
— aus Erythraea Centaurium 48.
Bleioxyd, Einwirkung auf Magnesiumacetat 173, 352.
Bleisaures Calcium zur Aschen-Analyse 263.
Blut, spektroskopisches Verhalten 609.

C.

Calcium, bleisaures, zur Aschen-Analyse 263.
Canca-Kakao 595.
Capsaicin 118.
Capsicum annuum, zur chemischen Kenntnis der Früchte 108. Alkaloïd derselben 111. Capsaicin, der scharfe Stoff 118. Zusammensetzung desselben 127. Baryt und Bleisalz 127. Die freien Fettsäuren 128. Der Farbstoff der Frucht 131.
Caraguez-Kakao 596.
Carracas-Kakao 595.
Carvol aus Kuromoji-Oel 283.
Ceylon-Kakao 599.
Chebulinsäure 684. Darstellung 686. Löslichkeit 689. Schmelzpunkt 689. Optisches Verhalten 690. Molekulargewicht 691. Salze 692. Baryumsalz 693. Zinksalz 694. Cinchoninsalz 695. Benzoylderivat 697. Acetylderivat 699. Phenylhydrazid 699. Einwirkung von Salzsäuregas in alkoholische Lösung 701. Spaltung mittels Schwefelsäure. 704.
Chloroform, spektroskopischer Nachweis im Blut 637.
Cholin aus Cytisussamen 457.
Cinnamomum ceylanicum, aetherisches Oel der Blätter 232.
Copaivabalsam, Wertbestimmung 65
Cyan, spektroskopischer Nachweis im Blut 635.
Cyanwasserstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 637.
Cytisin und Ulexin 448. Darstellung des Cytisins 451. Cytisinbestimmungen 456. Cholin 457. Eigenschaften und Zusammensetzung des Cytisins 458. Einf. salzs. C. 464. Zweif. salzs. C. 465. Einf. bromwasserstoffs. C. 465. Einf. jodwasserstoffs. C. 466. Cytisinnitrat 466. Einf. schwefels. C. 467. Platindoppelsalze des C. 467. Cytisingoldchlorid 469. Identität des Cytisins mit dem Ulexin 470. Alkylderivate des Cytisins 476. Cytisinmethyljodid 478. Methylcytisin 479. Methylcytisinplatinchlorid 479. Methylcytisingoldchlorid 480. Cytisinaethyljodid 480. Aethylcytisinplatinchlorid 481. Aethylcytisingoldchlorid 481. Methylcytisinmethyljodid (Dimethylcytisinhydrojodid) 481. Dimethylcytisin 482. Dimethylcytisinplatinchlorid 483. Dimethylcytisingoldchlorid 484. Dimethylcytisinmethyljodid 484. Trimethylcytisinplatinchlorid 485. Spaltung des Dimethylcytisinmethyljodids mittels Kalilauge 485. Acetylcytisin 490. Konstitution des Cytisins 491.

D.

Desinfektion, Verwendung von Theeröl-Seifelösungen, speziell von Lysol 561

Digitaligenin 255
Digitalinum verum 250. Eigenschaften 252. Spaltung in Digitaligenin, Traubenzucker und Digitalose 254. Digitaligenin 255. Digitalonsäurelakton 257. Digitalose 257. Traubenzucker 258. Wirkung des Digitalinum verum 258.
Digitalonsäurelakton 257.
Digitalose 257.
Digitogenin, Darstellung 261.
Dimethylcytisin 482. Hydrojodid 481. Platinsalz 483. Goldsalz 484. Jodmethylat 484. Spaltung des letzteren durch Kalilauge 485.
Dioxysantogenensäure 504. Silbersalz 505.
Dipenten aus Kuromoji-Oel 279.
Disulfid im Knoblauchöl 437, 439,
— im Zwiebelöl 445, 446
Dithionsäure, Nichtbildung bei der Einwirkung von Jod auf saures schwefelsaures Natron 1.
Dominica-Kakao 598.
Domingo-Kakao 598.

E.

Eisengehalt, Bestimmung im Trinkwasser 705.
Eisenpräparate, Gehaltsbestimmung 142.
Erythraea Centaurium. Bestandteile 38, Isolierung des Bitterstoffes 48. Zucker 49. Erythrocentaurin 49. Spaltungsprodukte 50. Erythrocentaurol 52.
Eukalyptusöl. Terpinhydrat daraus 169.
Eugenol aus Zimmtblätteröl 237.
— aus Zimmtwurzelöl des Handels 246.
Euphorbium, Wertbestimmung 91

F.

Farbstoff von Capsicum annuum 131.
Ferrum carbonic. saccharat. Gehaltsbest. 157.
— pulveratum, Gehaltsbestimmung 143.
— reductum, Gehaltsbestimmung 153, 552.
Fettsäuren aus Capsicum annuum 128.
Fluavil 651.

G.

Galbanum, Wertbestimmung 92.
Garupano-Kakao 596.
Geoffroyarinden, Beiträge zur Kenntnis 513. Pharmakognostischer Teil 517. Geoffroyarinde 518. Sogenannte gelbe Geoffroyarinde 525. Xanthoxylonrinden 528. Gelbe Geoffroyarinde 530. Chemischer Teil 533. Anorganische Bestandteile 536. Organische Bestandteile 537. Darstellung des Geoffroyins 538. Salze und Derivate des Geoffroyins 542. Eigenschaften und Reaktionen des Geoffroyins 544. Vergleichung des Geoffroyins mit Tyrosin und Ratanhin 546.
Geoffroyin, siehe Geoffroyarinden.
Gehaltsbestimmung der Eisenpräparate 142. Ferr. pulverat. 143. Ferr. reduct. 153. 552. Ferr. carbonic. saccharat. 157.
Glycerin, Bestimmung im Wein 324.
Granada-Kakao 599.
Guayaquil-Kakao 598.
Gutta 646. 647.
Guttan 646.
Guttapercha 641. Handels-Guttapercha 644. Guttan 646. Gutta 647. Verhalten gegen Brom, Salzsäure, Nitrosylchlorid 650. Fluavil 651. Verhalten gegen Salzsäure 652. Acetylirungsversuche 652. Alban 653. Acetylirung 654. Verhalten geg. Brom, Hydroxylamin 654; gegen Phenylhydrazin, Phosphorpentasulfid 655. Destillation mit Zinkstaub 655. Verhalten gegen Salpetersäure 656. Gegen alkoholische Kalilauge 657. Guttapercha von Payena Lurii 658. Botanischer Teil 663. Palaquium Gutta 665. Payena Larii 667. Palaquium Treubii 668.
Gutti, Wertbestimmung 92.
Gutzko-Kakao 594.

H.

Haltbarkeit tritrierter Lösungen von Kaliumpermanganat 321; von Oxalsäurelösung 324; von Thiosulfatlösung 324.
Harze, Wertbestimmung 64.
Holarrhena antidysenterica 424.
Hydroanemonin 205.
Hydroberberin 292. Verhalten gegen Brom 296. Bromwasserstoffsaures Hydroberberintetrabromid 298. 300. Bromwasserstoffsaures Hydroberberindibromid 298. Hydroberberindibromid 299, 301. Einwirkung von Kalilauge auf Hydroberberindibromid 302. Silberdoppelverbindung des Einwirkungsproduktes 304. Einwirkung von Salpetersäure auf Hydroberberindibromid 305. Hydroberberindibromidplatinchlorid 306. Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Hydroberberindibromid 306. Aethylbase des Hydroberberins und Aethylhydroberberin 307. Hydroberberinäthyljodid 308. Hydroberberinäthylchlorid 309. Golddoppelsalz 309. Platinsalz 310. Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroberberinäthyljodid 310. Aethylhydroberberin 311. Aethylhydroberberinchlorid 313. Goldsalz 314. Platinsalz 314. Chlorwasserstoffsaure Aethylammoniumbase 315. Einwirkung von Jodäthyl auf Aethylhydroberberin 315. Jodwasserstoffsaures Aethylhydroberberin 316. Jodwasserstoffsaure Aethylbase 316. Bromwasserstoffsaures Aethylhydroberberin 317. Hydroberberinäthylbromid 317. Salpetersaures Aethylhydroberberin 318. Einwirkung von Kalilauge auf jodwasserstoffsaures Aethylhydroberberin 318. Einwirkung von Jodlösung auf die Aethylammoniumbase des Hydroberberins und auf Aethylhydroberberin 319.

I.

Isoanemonin 201.
Isoanemonsäure 193.

J.

Jalapenharz, Wertbestimmung 89.
Java-Kakao 600.
Jod, Einwirkung auf saures schwefligsaures Natron 1.
Jodtrichlorid 331.

K.

Kakaobohnen, Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntnis derselben 589. Allgemeine Kennzeichen und mikroskopischer Befund 593. Reaktionen 600.
Kakodyloxyd, spektroskopischer Nachweis im Blut 638.
Kaliumpermanganatlösung, Haltbarkeit 321.
Kamala, Bemerkungen darüber 2. Aschenbest. 4. Asche derselben 249.
Kambil 8.
Kamerun-Kakao 600
Kanbil 8.
Kicksia afrikana 423.
Knoblauchöl 434.
Kohlenoxyd, spektroskopischer Nachweis im Blut 623
Kohlensäure, spektroskopischer Nachweis im Blut 629.
Kolophonium, Wertbestimmung 87.
Kresol, Löslichkeit in Seifen 584.
Küchenzwiebelöl 443.
Kuromoji-Oel 265. Siehe Lindera sericea, flücht. Oel derselben 265.

L.

Leuchtgas, spektroskopischer Nachweis im Blut 628.
Limonen aus Kuromoji-Oel 276.
Lindera sericea, flüchtiges Oel derselben (Kuromoji-Oel) 265. Rohöl 266. Verhalten gegen allgemeine Reagentien 266. Fraktionierte Destillation 267. Fraktion I 269. Terpene des Kuromoji-Oels 274. Rechts-Limonen 276. Dipenten 279. Fraktion II u. III 279. Fraktion IV 280. Terpineol 280. Terpinhydratbildung 283. Fraktion V 283. Carvol 283. Destillationsrückstand 285.

Löslichkeit der Petroleum-Kohlenwasserstoffe in Lösungen fettsaurer Salze 575.
— von Phenol und Kresol in Seifen 584.
— von Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl in wässerigen Lösungen fettsaurer Salze 586.
Lösungen titrirte, Haltbarkeit derselben 321.
Lupinus albus, Alkaloïde 61. Festes Alkaloïd 61. Krystallform 61. Salze 63. Flüssiges Alkaloïd 63.

M.

Machala-Guayaquil-Kakao 597.
Magnesiumacetat, Einwirkung auf Magnesiumoxyd und Bleioxyd 173, 352.
Magnesiumoxyd, Einwirkung auf Magnesiumacetat 173, 352.
Maracas-Kakao 595.
Menyanthes trifoliata, Bestandteile 38. Darstellung des Bitterstoffs daraus 42. Menyanthin 44. Spaltungsprodukte desselben 46. Menyanthol 46. Zuckerart 48. Fettsäureester 52. Farbstoff 55. Spektralanalytische Untersuchung des Farbstoffs 56.
Menyanthin 44.
Menyanthol 46.
Methylcytisin 479. Hydrojodid 478. Platinsalz 479. Goldsalz 480. Jodmethylat 481.
Methyleugenol. Nichtnachweisbarkeit im Zimmtblätteröl 239, im Zimmtwurzelöl 247.
Methyltyrosin 547.
Monoacetylscopolamin. 222.
Monobromsantonin. 678.

O.

Oel, ätherisches der Blätter von Cinnamomum ceylanicum 232.
Oel, ätherisches, des Knoblauchs (Allium sativum) 434. Rohöl 435. Disulfid $C_6H_{12}S_2$ 437. Reduktionsprodukt $C_6H_{12}S$ 437. Disulfid $C_6H_{10}S_2$ 439. Reduktionsprodukt $C_6H_{10}S$ 439, 440. Verbindung $C_6H_{10}S_3$ 440. Körper $C_6H_{10}S_4$ 441. Abwesenheit von Allylsulfid und Sesquiterpen 442. Eigenschaften des Allylsulfids 441, 443.
Öl, ätherisches, der Küchenzwiebel (Allium Cepa) 443. Rohöl 444. Disulfid $C_6H_{12}S_2$ 446. $C_6H_{14}S_2$ 445. $C_6H_{12}S$ 447. Abwesenheit des Allylsulfids 448.
Öl, flüchtiges der Lindera sericea 265. Siehe auch Lindera sericea, Öl derselben.
Oxalsäurelösung, Haltbarkeit 324
Oxysantogenensäure 505

P.

Palaquium Gutta 665.
Palaquium Treubii 668.
Para-Kakao 594.
Payena Leerii 667.
Perubalsam, Wertbestimmung 73.
Petroleum, Kohlenwasserstoffe desselben, Löslichkeit in Lösungen fettsaurer Salze 575, 577, 578.
Phenol, Löslichkeit in Seifen 584.
Phenol, Einfluſs auf die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Seifenlösungen u. s. w. 578, 588.
Phosphor, schwarzer 159. Identität mit Arsen 166.
Phosphorwasserstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 633.
Puerto Cabello-Kakao 596.

Q.

Quecksilbermethyl, spektroskopischer Nachweis im Blut 637.
Quinbil, 8.

R.

Resina Jalapae, Wertbestimmung 89

S.

Safran, Untersuchung 353.
Safransurrogate, Untersuchung 353.
Safrol aus Zimmtwurzelöl des Handels 245, 246.
α-Santogendilakton 508.
β-Santogendilakton 510.
Santogenen 504.
Santonin 499. 675. Reduktion in alkoholischer Lösung mit Natrium 504. Dioxysantogenensäure 504. Silbersalz 505. Reduktion des S. mit Jodwasserstoffsäure 505. Oxysantogenensäure 505. Reduktion mit Zink und Essigsäure 508.

α-Santogendilakton 508. β-Santogendilakton 510. Einwirkung von Brom auf Santonin 675. Santoninacetatdibromid 675. Einwirkung von Anilin auf Santoninacetatdibromid 678. Monobromsantonin 678. Einwirkung von Alkali auf Santoninacetatdibromid (Rückbildung von Santonin) 679. Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Santonin 680. Zersetzungsprodukte des Santoninacetatdibromids 681. Sättigungsgrad der Kohlenstoffatome im Santonin 681.
Schwefelkohlenstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 635.
Schwefelwasserstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 629.
Schweflige Säure, spektroskopischer Nachweis im Blut 635.
Scopolamin 207, 218. Scopolamin aus der Wurzel von Scopolia atropoïdes 209. Scopolamingoldchlorid 210. Hydrobromid 211. Scopolamin aus käuflichem Hyoscinhydrobromid 213. Wirkung 217. Freie Base 218. Hydrochlorid 219. Hydrojodid 219. Sulfat 220. Goldsalz 220. Verhalten des Scopolamins gegen Acetylchlorid 221, gegen salpetrige Säure 223. Verhalten gegen Barytlösung. (Spaltung in Scopolin und Atropasäure) 224. Scopolamin aus den Samen von Hyoscyamus niger 228, aus der Wurzel von Atropa Belladonna und den Samen von Datura Stramonium 229, aus den Blättern von Duboisia myoporoïdes 229.
Scopolin, 224. Scopolingoldchlorid 224. Scopolinplatinchlorid 225.
Sekrete, Untersuchungen über dieselben 641
Selenwasserstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 630.
Sinodor 173.
Spektroskopisches Verhalten des Blutes nach Aufnahme von schädlichen Gasen 609. Absorptionsspektrum des Blutes 621. Spektroskopisches Verhalten des Blutes nach Aufnahme v. Kohlenoxyd 623. Leuchtgas 628. Kohlensäure 629. Schwefelwasserstoff 629. Selenwasserstoff 630 Tellurwasserstoff 631. Arsenwasserstoff 631. Antimonwasserstoff 632. Phosphorwasserstoff 633. Stickoxyd 633. Stickoxydul 634. Schwefliger Säure 635. Schwefelkohlenstoff 635. Cyan 635. Cyanwasserstoff 637. Amylnitrit 637. Chloroform 637. Quecksilbermethyl 637. Kakodyloxyd 638.
Stickoxyd, Spektroskopischer Nachweis im Blut 633.
Stickoxydul, Spektroskopischer Nachweis im Blut 634.
St. Lucia-Kakao. 599.
Strophanthussamen, Beitrag zur Kenntnis derselben und verwandter Samen 401. Beschreibung der offizinellen Sorten 415. Der nicht offizinellen 416. Der Verwechselungen 423. Kicksia africana 423. Holarrhena antidysenterica 424. Beaumontia grandiflora 426.
Strychnosarten. Verbreitung der Alkaloïde darin 343.
Strychnos Nux vomica, Alkaloïdgehalt der Rinde 549.
Strychnos potatorum, Alkaloïdgehalt der Samen 549.
Strychnossamen, Sitz der Alkaloïde 555.
St. Thomé-Kakao 600.
Styrax, Wertbestimmung 84.

T.

Tellurwasserstoff, spektroskopischer Nachweis im Blut 631.
Terebinth. laricin. Wertbestimmung 83.
Terpene des Zimmtblätteröls 236.
Terpenthinöl, Löslichkeit in Lösungen fettsaurer Salze 586, 588
Terpineol aus Kuromojiöl 280.
Terpinhydrat aus Eukalyptusöl 169.
Tetrabenzoylchebulinsäure 697.
Theeröl-Seifelösungen in ihrer Anwendung zur Desinfektion, insbesondere über Lysol 561. Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe des Petroleums in Lö-

sungen fettsaurer Salze 575. Einfluſs eines Ueberschusses von Alkali oder Säure auf die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe 577. Einfluſs der Phenole auf die Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe in neutralen Seifen 578. Löslichkeit von Phenol und Kresol in Seifen 584. Löslichkeit von Benzol, Toluol, Xylol und Terpenthinöl in wässrigen Lösungen fettsaurer Salze 586. Einfluſs der Phenole auf die Löslichkeit der Benzolkohlenwasserstoffe und des Terpentinöls in organisch-sauren Salzen 588.
Thiosulfatlösung, Haltbarkeit 324.
Toluol, Löslichkeit in Lösungen fettsaurer Salze 586, 588.
Trimethylcytisinplatinchlorid 485.
Trinidad-Kakao 599.
Trinkwasser, Bestimmung des Eisengehaltes 705.
Tropin aus Apoatropin 139.

U.

Ulexin und Cytisin 448. Identität des Ulexins mit Cytisin 470.
Untersuchung von Safran und Safransurrogaten 353.

W.

Waras, Bemerkungen darüber 2. 7.
Wein, Bestimmung des Glycerins 324.
Wertbestimmung der Harze und Balsame 64. Bals Copaivae 65. Bals. Peruv. 73. Bals. Tolutan. 82. Terebinth. laricin. 83. Styrax 84. Benzoë 85. Kolophonium 87. Resina Jalapae 89. Asa foetida 90. Euphorbium 91. Galbanum 92. Gutti 92. Ammoniacum 93.

X.

Xylol, Löslichkeit in Lösungen fettsaurer Salze 586, 588.

Z.

Zimmtaldehyd aus Zimmtblätteröl 235.
Zimmtblätteröl 232.
Zimmtwurzelöl 240.
Zwiebelöl 443.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW 19, Jerusalemerstr. 56.

Verlag von B. F. Voigt in Weimar.

Die

Riechstoffe

und ihre Verwendung zur Herstellung von

Duftessenzen, Haarölen, Pomaden, Riechkissen etc.

sowie anderer kosmetischer Mittel

Sechste neu bearbeitete und stark vermehrte Auflage des „Parfümeur"

von **Dr. St. Mierzinski,**

Verfasser der „Aetherischen Oele und Riechstoffe".

Mit 70 Abbildungen. [24]

gr. 8. 6 Mark 75 Pfge.

Vorräthig. in all. Buchhandl.

Extr. Filicis Ph. G. II.

Frisch bereitet.

Dr. Weppen & Lüders,

Blankenburg a. Harz. [2]

Einwickelpapiere,

eleg. Farben, 5 Ko. frei ℳ 5.

Oberwesel a. Rh. Fr. Reusch

Rhein- u. Moselweine,

eigenes Wachstum.

[1]

Wo herrscht Keuchhusten?

Ein erprobtes Mittel für ganz gesetzmässigen Handverkauf liefert

Dr. Schmidt-Achert,

Apotheker

in **Edenkoben.**

Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Im Jahre 1890 ist vollendet:

Universal-Pharmakopöe.

Eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in **Europa** und **Nordamerika** gültigen

Pharmakopöen

von

Dr. Bruno Hirsch.

Zwei Bände. gr. 8°. **Preis 44 Mk.** [1854

Als praktisches und zuverlässigstes Nachschlagewerk ist das vorliegende Lexicon für Aerzte und Apotheker **in Gegenden mit Fremdenverkehr unentbehrlich.**

Commentar

zum

Arzneibuch für das deutsche Reich

mit

vergl. Berücksichtigung der früheren deutschen u. a. Pharmakopöen.

von

Dr. Bruno Hirsch und **Dr. Alfred Schneider.**

Geh. 13 Mk. In solidem, schönem Lederband 15 Mk. 50 Pfg.

„Ein wahrer Schatz von Wissen, praktischer Erfahrung und wohlbegründetem Urtheil".

(Pharmaceut. Zeit. 1891, No. 23, Dr. E. Biltz.) [1826

Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Warmbrunn, Quilitz & Co.,

40 Rosenthaler-Strasse 40
Berlin, C.
Fabrik und Lager
von
Apparaten, Gefässen und Geräthen

liefern **vorschriftsmässige Morphium-Standgefässe** nach von uns gelieferten und vom hoh. Ministerio genehmigten Modellen, **sechseckiges Arzneiglas,** wie alle Neuheiten. [7]

Im Selbstverlage des Deutschen Apotheker-Vereins sind erschienen und werden vom **Centralbureau des Deutschen Apotheker-Vereins, Berlin S.W. 12, Zimmerstr. 3/4** gegen **Franko-Einsendung** des Betrages postfrei übersandt:

Vorschriften betreffend die
Abgabe starkwirkender Arzneimittel
mit erläuternden Anmerkungen
Preis 30 Pf.

Arzneimittel
welche in dem Arzneibuch für das Deutsche Reich
(Pharmacopoea Germanica, editio III.) nicht enthalten sind.
Preis 6,25 Mk.

Tabellarische Auszüge
aus dem
Arzneibuch für das Deutsche Reich,
von **Th. Pusch.**
Defectur-Taschenbuch
von **Th. Pusch.**
Preis: je 50 Pfg.
(Der Ertrag ist für die Stipendien-Kasse des Deutschen Apotheker-Vereins bestimmt.)

Maximaldosen-Tabellen
zum Ausschneiden und Aufkleben auf die Standgefässe
Preis 15 Pfg.

Tabelle
enthaltend die
grössten üblichen Gaben für einen erwachsenen Menschen.
Preis 25 Pfg.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler, Berlin SW. 19.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5667